

**EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO METROLÓGICO DE UN MICRO  
CROMATÓGRAFO DE GASES IMPLEMENTADO EN UN LABORATORIO  
MÓVIL DE METROLOGÍA, PARA EL ANÁLISIS DE *PUNTO DE ROCÍO DE  
HIDROCARBUROS* EN EL GAS NATURAL**

**JESÚS ANDRÉS MÉNDEZ SARMIENTO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2013**

**EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO METROLÓGICO DE UN MICRO  
CROMATÓGRAFO DE GASES IMPLEMENTADO EN UN LABORATORIO  
MÓVIL DE METROLOGÍA, PARA EL ANÁLISIS DE *PUNTO DE ROCÍO DE  
HIDROCARBUROS* EN EL GAS NATURAL**

**JESÚS ANDRÉS MÉNDEZ SARMIENTO**

**Trabajo de Grado Presentado Como Requisito Para Optar al Título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
ARLEX CHAVES GUERRERO  
Ph. D. Ingeniero Químico**

**Codirector  
LUIS EDUARDO GARCÍA SÁNCHEZ  
Ingeniero Mecánico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2013**

## DEDICATORIA

A mis padres y hermanos, porque permitieron que encontrara el distintivo en mi vida, el amor.

Papá, lo logré.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco sinceramente a:

La Corporación CDT de GAS, por abrirme las puertas en el momento que más lo necesitaba. Me brindó la oportunidad de hacer parte de un gran proyecto y adquirir conocimientos valiosos para mi vida profesional y personal. En especial, agradezco a los ingenieros Fredy Herrera y Luis García, por brindarme su tiempo y dedicación en el desarrollo de este trabajo.

El profesor Arlex Chaves, por su paciencia y confianza, porque gracias a su tiempo y dedicación, logré adquirir la determinación para afrontar la parte final de este proyecto.

## Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN .....	15
1. MARCO TEÓRICO.....	18
1.1 GAS NATURAL.....	18
1.1.1 Gas Natural en Colombia.....	18
1.1.2. Composición del gas natural en Colombia.....	19
1.1.2.1. Punto de Rocío de Hidrocarburos (PRH) [15,16].....	20
1.2. ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE GN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES .....	20
1.2.1. Analizadores de GN <i>490 Micro GC</i> de Agilent Technologies.....	21
1.3. CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO DE HIDROCARBUROS (PRH) MEDIANTE ECUACIONES DE ESTADO TERMODINÁMICAS (EDE).....	22
2. METODOLOGÍA.....	24
2.1. Montaje del cromatógrafo y sus componentes en el Laboratorio Móvil de Metrología. ....	24
2.2. Ajuste del Cromatógrafo .....	25
2.3. Diseño Experimental para estimar la desviación inicial del equipo. ....	26
Evaluación de Repetibilidad.....	27
Evaluación de Reproducibilidad.....	27
Estimación de Incertidumbre .....	27
2.4. Calibración del Cromatógrafo.....	28
2.5. Evaluación del desempeño metrológico del <i>Agilent 490 <math>\mu</math>GC</i> .....	28
2.5.1. Evaluación metrológica con base en el “Estadístico de Desempeño”... ..	28
2.5.2.Evaluación metrológica con base en la norma ISO 10723 [11] .....	29
2.5.3. Desempeño del <i>Agilent 490 <math>\mu</math>GC</i> en campo.....	30
2.6. Estimación del PRH mediante EDE .....	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	31
3.1. Calibración del <i>490 <math>\mu</math>GC</i> .....	31
3.1.1. Resultados Preliminares .....	31
3.1.2. Repetibilidad del equipo (%RSD).....	33
3.1.3. Reproducibilidad .....	35
3.2 Evaluación del Desempeño Metrológico del <i>490 <math>\mu</math>GC</i> .....	36

3.2.1. Estadístico de Desempeño .....	36
3.2.2. Desempeño con base en la Norma ISO 10723 .....	38
TEST DE GRUBB .....	38
TEST DE COCHRAN.....	38
3.3. Cálculo del PRH.....	39
MRG CDT de GAS .....	39
Muestra COGB .....	40
4. CONCLUSIONES.....	41
5. RECOMENDACIONES .....	42
BIBLIOGRAFÍA .....	46
ANEXOS .....	50

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> PRH calculado con diferentes EDE .....	23
<b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo de la Metodología del Proyecto .....	24
<b>Figura 3.</b> Habitáculo de los cilindros.....	25
<b>Figura 4.</b> Montaje del microcromatógrafo al interior del vehículo .....	25
<b>Figura 5.</b> %RSD del C <sub>1</sub> con diferentes metodologías .....	32
<b>Figura 6.</b> Repetibilidad en el MRG-1 .....	34
<b>Figura 7.</b> Repetibilidad en el MRG-2 .....	35
<b>Figura 8.</b> Repetibilidad en el MRG-3 .....	35
<b>Figura 9.</b> Estadístico de Grubb .....	38
<b>Figura 10.</b> Envolverte de fases a partir de composición del Certificado .....	40
<b>Figura 11.</b> Envolverte de fases Muestra COGB.....	40

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición Representativa de las fuentes de GN en Colombia.....	19
<b>Tabla 2.</b> Especificaciones generales del 490 $\mu$ GC .....	22
<b>Tabla 3.</b> Especificaciones de desempeño previas del <i>490 Micro GC</i> .....	26
<b>Tabla 4.</b> Análisis R&R aplicando ISO 10723.....	29
<b>Tabla 5.</b> Primeros datos de %RSD de los 3 MRGs.....	32
<b>Tabla 6.</b> Comportamiento del %RSD para el n-C <sub>5</sub> .....	34
<b>Tabla 7.</b> Límites de Repetibilidad (%RSD).....	34
<b>Tabla 8.</b> Reproducibilidad de la respuesta del equipo (área).....	36
<b>Tabla 9.</b> Composición calculada del MRG del CDT de GAS.....	37
<b>Tabla 10.</b> Estadístico de Desempeño .....	37
<b>Tabla 11.</b> Estadístico de Cochran .....	39

## LISTADO DE ANEXOS

ANEXO A. Ajustes del Método Analítico en el 490 $\mu$ GC .....	50
ANEXO B. Integración adecuada de los picos cromatográficos.....	51
ANEXO C. Certificados de los 3 MRGs adquiridos para el Laboratorio Móvil .....	53
ANEXO D. Diseños Experimentales para evaluar la desviación inicial y establecer una calibración preliminar del Cromatógrafo <i>Agilent 490 Micro GC</i> .....	56
ANEXO E. Curvas de Calibración del Método de Análisis para Gas Natural .....	59
ANEXO F. Diseño de Experimentos para la Evaluación del Desempeño Metrológico del micro cromatógrafo de gases <i>Agilent 490 Micro GC</i> .....	61
ANEXO G. Certificado de Composición del MRG (83% $C_1$ ) de La Corporación CDT de GAS.....	63
ANEXO H. Interfaz del programa ASPEN HYSYS para cálculo del PRH .....	64
ANEXO I. Análisis de Incertidumbre.....	65

## LISTADO DE ABREVIATURAS

- GN: Gas Natural
- CG: Cromatografía de Gases
- $\mu$ GC: Micro Gas Chromatograph. Sistema microcromatográfico de gases.
- EDE: Ecuaciones de Estado (Termodinámicas)
- PRH: Punto de Rocío de Hidrocarburos
- C<sub>1</sub>: Metano
- C<sub>2</sub>: Etano
- C<sub>3</sub>: Propano
- n-C<sub>4</sub>: Normal-Butano
- i-C<sub>4</sub>: Iso-Butano
- n-C<sub>5</sub>: Normal-Pentano
- i-C<sub>5</sub>: Iso-Pentano
- C<sub>6</sub>: Hexano
- C<sub>7</sub>: Heptano
- C<sub>8</sub>: Octano
- C<sub>9</sub>: Nonano
- C<sub>10</sub>: Decano
- CO<sub>2</sub>: Dióxido de Carbono
- O<sub>2</sub>: Oxígeno
- N<sub>2</sub>: Nitrógeno
- MRG: Material de Referencia Gaseoso
- MRG-1: Material de referencia Gaseoso con 80,8037 de C<sub>1</sub>
- MRG-2: Material de referencia Gaseoso con 91,4053 de C<sub>1</sub>
- MRG-3: Material de referencia Gaseoso con 98,0568 de C<sub>1</sub>
- %RSD: Porcentaje de Desviación Estándar Relativa

## RESUMEN

**TÍTULO: EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO METROLÓGICO DE UN MICRO CROMATÓGRAFO DE GASES IMPLEMENTADO EN UN LABORATORIO MÓVIL DE METROLOGÍA, PARA EL ANÁLISIS DE PUNTO DE ROCÍO DE HIDROCARBUROS EN EL GAS NATURAL\***

**AUTOR:** Jesús Andrés Méndez Sarmiento\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Gas natural, punto de transferencia de custodia, sistemas  $\mu$ GC, análisis R&R, desempeño metrológico, PRH, EDE.

### DESCRIPCIÓN:

El gas natural (GN) transportado en Colombia debe cumplir con las condiciones expuestas en el reglamento único de transporte (RUT) y debe entregarse con una calidad tal que no forme líquido a las condiciones de operación del sistema de transporte. La característica para medir la calidad es el punto de rocío de hidrocarburos (PRH) y se determina, de forma directa, con la metodología de espejo enfriado manual o automáticamente con un analizador en línea, que resulta ser una tecnología de alta complejidad y poco práctica en su ejecución. Por esto se han realizado numerosos estudios donde se puede estimar el PRH mediante ecuaciones de estado termodinámicas (EDE). Ésta metodología indirecta se denomina “*análisis cromatográfico extendido*” y requiere la determinación de la composición (como mínimo hasta n-nonano) para posteriormente esquematizar las envolvente de fases.

El objetivo del presente trabajo consistió en evaluar el desempeño metrológico de un microcromatógrafo de gases (490  $\mu$ GC), que fue instalado en un laboratorio móvil de metrología para llevar a cabo análisis composicionales de GN y posteriormente estimar el PRH mediante EDE. Posterior al montaje, se realizó un análisis de repetibilidad y reproducibilidad (R&R) del área de los picos cromatográficos para realizar la correspondiente calibración, donde se obtuvieron unos límites de repetibilidad para cada uno de los componentes evaluados en este trabajo. Luego se evaluó el desempeño del 490  $\mu$ GC mediante tres estadísticos especificados en las normas ISO 17043 e ISO 10723, donde el 490  $\mu$ GC resultó ser un equipo repetible y reproducible respecto a la norma ISO 10723. Finalmente, se presentó el método indirecto de análisis cromatográfico extendido como un método alternativo válido para estimar el PRH, puesto que presentó mejores resultados que los reportados por el Laboratorio Nacional de Metrología del Reino Unido (NPL) acerca de la tecnología implementada actualmente en Colombia.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Director: Ph. D. Arlex Chaves Guerrero, Universidad Industrial de Santander. Codirector: Ing. Luis Eduardo García, CDT de GAS.

## ABSTRACT

**TITLE: METROLOGICAL PERFORMANCE EVALUATION OF A MICRO GAS-CHROMATOGRAPH IMPLEMENTED ON A MOBILE METROLOGY LABORATORY FOR HYDROCARBON DEW POINT ANALYSIS IN NATURAL GAS\***

**AUTHOR:** Jesús Andrés Méndez Sarmiento\*\*

**KEYWORDS:** Natural gas, custody transfer point,  $\mu$ GC systems, R&R analysis, metrological performance, HCDP, EOS.

### DESCRIPTION:

Natural gas (NG) transported in Colombia has to fulfill the Colombian regulations laid down in RUT (Reglamento Único de Transporte) and it has to be delivered with enough quality such that does not form any liquid under the operating conditions of the transport system. Gas quality is measured using the hydrocarbon dew point (HCDP) and is made with the chilled mirror method, manually or automatically with online analyzer. This technology has been impractical and highly complex during its execution. However, different studies have estimated the HCDP using thermodynamic equations of state (EOS). This is an indirect technology known as "extended chromatographic analysis" and requires the gas composition (at least up to n-nonane) to finally outline the phase envelope.

The aim of this study was to evaluate the metrological performance of a micro gas chromatograph (490  $\mu$ GC), which was installed on a mobile metrology laboratory to perform compositional analysis of NG and estimate the HCDP by EOS. Subsequent to assembling the 490  $\mu$ GC, an analysis of repeatability and reproducibility (R&R) was made for the chromatographic peak areas to perform the calibration, in which the repeatability limits were obtained for each of the components evaluated in this work. Then, the performance of the "490  $\mu$ GC" was evaluated using three statistical parameters specified in ISO 17043 and ISO 10723, where "490  $\mu$ GC" was proved to be a repeatable and reproducible device compared to ISO 10723. Finally, the indirect method "extended chromatographic analysis" was presented as a valid alternative to estimate the HCDP due to it showed better results than those reported by the National Metrology Laboratory in the UK (NPL) about the chilled mirror methodology implemented in Colombia.

---

\* Degree Work

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School, Director: Ph. D. Arlex Chaves Guerrero, Universidad Industrial de Santander. Co-director: Eng. Luis Eduardo García, CDT de GAS

## INTRODUCCIÓN

En varios puntos de transferencia de custodia<sup>1</sup> del país están instalados cromatógrafos de gases, los cuales se encargan de realizar el análisis composicional del gas natural (GN), con el objetivo de estimar otras propiedades a través de ecuaciones de estado termodinámicas (EDE). Este análisis cromatográfico se realiza en línea, extrayendo una muestra representativa del gas a analizar y realizando una determinación periódica de la composición. Por lo general, los cromatógrafos en línea están configurados para realizar análisis corto de GN<sup>2</sup> excluyendo los componentes pesados (heptano, octano, nonano y decano), los cuales afectan el cálculo de algunas propiedades como el punto de rocío de hidrocarburos (PRH) [1,2].

La importancia de estos análisis en línea, es poder verificar el cumplimiento de los estándares de calidad reglamentados por la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG) mediante la Resolución CREG 071 de 1999 [3]; la cual especifica los límites para la composición, poder calorífico (PC), PRH, gravedad específica, entre otras propiedades físicas y químicas del GN.

La determinación del PRH en Colombia se realiza con un método directo establecido por la norma ASTM D-1142 [4], que estandariza la medición del fenómeno de condensación sobre la superficie fría de un espejo. Esta medición que puede ser manual o automática, es poco práctica en su ejecución, por lo que se han desarrollado numerosos estudios para establecer un método alternativo a partir de la composición e implementando EDE [5,6].

La Corporación CDT de GAS en el marco del proyecto ***“Diseño, construcción y puesta en operación de un Laboratorio Móvil para ensayos de Calidad y Metrología de Gas Natural”*** [7] que está desarrollando actualmente en conjunto con TGI S.A ESP, busca *“seleccionar una tecnología apropiada para determinar composición del GN en campo de forma versátil, compacta y móvil”*. Después de

---

<sup>1</sup> Según la Res. CREG-071, *Punto de Transferencia de Custodia* es el sitio donde se transfiere la custodia del GN entre un Productor-Comercializador y un Transportador o entre un Transportador y un Distribuidor.

<sup>2</sup> Análisis Corto de GN: Análisis composicional hasta n-hexano y sus isómeros.

elaborar un estudio de las tecnologías móviles en el mercado para la determinación de los parámetros de calidad del GN en 2011 [8], fue seleccionado el microcromatógrafo de gases **490 Micro GC** de *Agilent Technologies* que posee, comparado con las demás opciones tecnológicas, tiempo de análisis corto, portabilidad y el mejor desempeño metrológico (repetibilidad y reproducibilidad).

La tecnología seleccionada está basada en sistemas microelectromecánicos (MEMS) que mejoran la sensibilidad del sistema analítico, permitiendo estimar concentraciones hasta de 0,0001 cmol/mol<sup>3</sup>. Esta mejora se debe a la miniaturización del detector ( $\mu$ TCD<sup>4</sup> con un volumen interior de 0,0002 cm<sup>3</sup>), del inyector (se inyectan 0,01 cm<sup>3</sup> de muestra) y la utilización de una microcolumna. Además, el equipo realiza análisis extendido de GN<sup>5</sup> en sólo 3 minutos [9].

Como se mencionó en párrafos anteriores, el PRH es una propiedad que se ve influenciada por los hidrocarburos más pesados, esencialmente desde C<sub>7</sub> en adelante. Como regla empírica, un cambio de 0,0001 cmol/mol en la concentración de C<sub>9</sub> puede causar un cambio de 0,5°C en la temperatura del punto de rocío calculada con EDE [2]. En síntesis, para determinar el PRH a partir de la composición, es indispensable contar con las fracciones de los componentes más pesados presentes en el GN.

El objetivo del presente trabajo se centra en evaluar metrológicamente el microcromatógrafo *490 Micro GC*, donde se integran procesos de diseño, instalación, calibración y aseguramiento de la calidad de los resultados. El enfoque posterior al análisis cromatográfico exhibe la estimación del PRH de diferentes muestras estratégicas y la esquematización del diagrama de fases para cada una de éstas implementando EDE.

Previo a la evaluación del desempeño del equipo, se realizó un diseño de experimentos para orientar la ejecución de los ensayos y realizar un ajuste previo

---

<sup>3</sup> Medida de concentración 0.0001 cmol/mol en el SI. En la industria del GN suele utilizarse también 1 ppmv.

<sup>4</sup>  $\mu$ TCD: Micro detector de conductividad térmica.

<sup>5</sup> Análisis Extendido de GN: Análisis composicional hasta n-decano y todos sus isómeros.

de manera objetiva. La evaluación metrológica se realizó mediante parámetros estadísticos estipulados por las normas ISO 17043:2010 [10] e ISO 10723 [11].

Para la estimación de las envolventes de fases de las muestras de GN se implementaron EDE con una incertidumbre global asociada de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  [5]. Las EDE más utilizadas en el análisis termodinámico para GN son: EDE Peng-Robinson (EDE-PR) y la EDE modificada por Soave, EDE Redlich-Kwong-Soave (EDE-RKS). La ventaja de estas ecuaciones cúbicas, es que pueden representar fácilmente y con precisión la relación entre temperatura, presión y composición de la fase en sistemas multicomponentes.

Los resultados de la evaluación metrológica han permitido conducir el posterior estudio para validar la medición del equipo con el claro objetivo de hacer de ésta, una innovación tecnológica que brinde trazabilidad a los analizadores de composición y propiedades fisicoquímicas en los puntos de transferencia de custodia de bajo y medio caudal del territorio nacional.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 GAS NATURAL

El gas natural (GN) es una mezcla de hidrocarburos en estado gaseoso, que está compuesta principalmente por metano, y en menor proporción por etano, propano, butanos, pentanos e hidrocarburos más pesados. Las principales impurezas que puede contener la mezcla son vapor de agua, dióxido de carbono, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y helio, entre otros. El gas natural se encuentra en yacimientos en el subsuelo en uno de los siguientes estados:

- Asociado, cuando está mezclado con el crudo al ser extraído del yacimiento.
- Libre o No Asociado, cuando se encuentra en un yacimiento, el cual sólo contiene gas.

Por lo tanto, su composición y propiedades son diferentes en cada yacimiento [12].

### 1.1.1 Gas Natural en Colombia

Con excepción de campos de gas libre, el gas asociado fue considerado en el país como un subproducto de la explotación del crudo y era quemado en las teas de los campos petroleros. En 1961 la conciencia sobre el valor del gas se comenzó a plasmar en la legislación, y es por primera vez a través de la Ley 10 de 1961, que se prohíbe de forma explícita su quema; posteriormente se ratifica mediante el decreto 1873 de 1973 [13].

Actualmente en Colombia, los principales productores de GN son Chevron y Equion en asocio con Ecopetrol S.A., los cuales se encargan de la producción en los campos Guajira y Cusiana respectivamente. Al año 2011, cerca de 6.1 millones de usuarios ya se encontraban conectados con el servicio domiciliario de gas natural en 24 departamentos y 604 poblaciones, gracias a la presencia de ocho (8) empresas transportadoras (7.474 km de gasoducto) y veintinueve (29) empresas distribuidoras [14].

En este mismo año, del total de los pozos identificados, el 75% de los pozos se ubican en la cuenca de los Llanos Orientales (94 pozos), el 14% en las cuencas del Valle Superior, Medio e Inferior del Magdalena (17 pozos), y el 11% restante

se ubican en las cuencas del Caguán Putumayo, Catatumbo, Cesar Ranchería y la Cordillera Oriental (14 pozos).

Durante el 2011, la producción total de gas natural en Colombia fue de 378.476 GBTU<sup>6</sup>, alcanzando un promedio diario de 1.037 GBTUD. Del total de la producción durante 2011, el 52% fue aportado por el campo Ballena, el 33% por la facilidad de Cusiana, el 7% por el campo de La Creciente y el 8% restante por otros campos. El 45% de la producción se dirigió al interior del país, el 33% a la costa, el 20% se destinó para exportaciones, en tanto que el 2% restante permitió atender la demanda en las Zonas Aisladas [14] (Sectores que no se encuentran conectados directamente al Sistema de Transporte Nacional de gasoductos).

### 1.1.2. Composición del gas natural en Colombia

La composición del gas natural depende del yacimiento explotado, esto se traduce en un intervalo de composición amplio en el territorio colombiano y, por ende, sus propiedades físico-químicas varían de un lugar a otro de manera significativa. A continuación se presenta la composición del GN en tres campos de Colombia determinada por una análisis corto.

**Tabla 1.** Composición Representativa de las fuentes de GN en Colombia

Componente	Fórmula	Cusiana	Apiay	Guajira
		Composición [% Mol]		
Metano	CH <sub>4</sub>	79,817	82,394	98,575
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9,218	10,332	0,200
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,220	1,923	0,038
Iso-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,967	0,237	0,013
N-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,977	0,239	0,005
Iso-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,283	0,050	0,006
N-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,122	0,021	0,004
N-hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,030	0,004	0,013
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0,852	1,075	1,116
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	3,514	3,725	0,030

*Fuente: Corporación CDT de GAS*

<sup>6</sup> GBTUD: Por sus siglas en inglés: Giga British Thermal Units. A pesar que no son las unidades del SI, éstas son las más utilizadas en la industria del GN.

### **1.1.2.1. Punto de Rocío de Hidrocarburos (PRH) [15,16].**

Durante el transporte y la distribución por tuberías, el GN sufre cambios de presión y temperatura. Estos cambios pueden llevar a que los hidrocarburos pesados alcancen sus condiciones de saturación y se condensen en las tuberías. Dichos condensados son indeseables para los sistemas de transporte y para los equipos de los usuarios ya que pueden causar efectos como: a) pérdida de eficiencia en el transporte; b) riesgo de incendio y explosiones en los quemadores industriales; c) pérdida de eficiencia en los sistemas de combustión por taponamiento parcial de las boquillas; d) errores en los sistemas de medición.

### **PRH en Colombia**

El PRH para cualquier presión no deberá superar el valor de 7,2°C. La medición actual del PRH en el país se hace en los Puntos de Entrada al SNT<sup>7</sup> y se utiliza la metodología de espejo enfriado, realizando calibraciones periódicas mediante el método de referencia basado en el estándar ASTM D-1142 o estándares de mayor exactitud cuando estos estén disponibles [15]. Un método alternativo para determinar la envolvente de fases y el PRH, es el Método Indirecto de Análisis Cromatográfico Extendido, el cual analiza una muestra de gas en laboratorio y, a través de una EDE se calcula el PRH [5].

## **1.2. ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE GN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES**

La cromatografía de gases (CG) consiste en la separación de los componentes presentes en una mezcla gaseosa, gracias a la afinidad que éstos presentan con la fase estacionaria de una columna cromatográfica. Los componentes son arrastrados a través de la columna por medio de un gas inerte, conocido como “*gas carrier*”; el cual lleva los componentes hasta el detector para generar la señal respuesta de los componentes eluidos.

La fase estacionaria que cubre las paredes internas de la columna o que está dispuesta como un lecho empacado a través de la misma, permite la separación

---

<sup>7</sup> SNT: Sistema Nacional de Transporte de Gas Natural.

de los diferentes compuestos presentes en la mezcla con base en una propiedad de afinidad física o química (adsorción o absorción).

La introducción de la muestra es de vital importancia en la cromatografía de gases, especialmente cuando se usan columnas capilares. De la eficiencia que exista en el sistema de inyección de la muestra depende la eficiencia de todo el sistema cromatográfico y, por ende, de los resultados obtenidos [17]. Para la inyección de muestras gaseosas lo más recomendable es usar válvulas multi-puertos, que permiten la inyección bajo condiciones de vacío o presión, garantizando la repetibilidad en las inyecciones y eliminando la dilución de la muestra por aire.

El detector más conocido en la industria para la separación de componentes volátiles es el detector de conductividad térmica (TCD), que consiste en un filamento metálico que al calentarlo, en condiciones de estado estacionario, adquiere una temperatura por la conductividad térmica del gas que se encuentra en sus proximidades. Cuando cambia la composición del gas, cambia la temperatura del filamento y esto se refleja mediante un cambio en su resistencia eléctrica. El TCD no es selectivo, por lo que permite la lectura cualitativa de cualquier componente y es conocido como detector universal, además, un detector TCD es poco sensible (aprox.  $10^{-5}$  kg de soluto/m<sup>3</sup> de gas de arrastre) lo que permite detecciones hasta de 0,1 cmol/mol.

### **1.2.1. Analizadores de GN 490 Micro GC de Agilent Technologies**

El 490  $\mu$ GC está basado en tecnología de sistemas micro electromecánicos (MEMS). Esta tecnología ha demostrado la posibilidad de realizar micro sistemas de cromatografía de gases ( $\mu$ GC), que presentan menores tiempos de análisis, menor consumo de energía y una mayor portabilidad en comparación con voluminosos cromatógrafos de gases convencionales [18,19]. El diseño y la optimización de cada módulo individual (inyección, separación y detección) es la tendencia actual en el desarrollo de los sistemas  $\mu$ GC [20,21].

El microcromatógrafo de gases 490  $\mu$ GC configurado para el análisis de GN cuenta con cuatro canales analíticos. Cada canal se compone de un microcontrolador neumático para flujo constante, un inyector micro-maquinado, una microcolumna y un microdetector de conductividad térmica. Además, tres canales pueden ser configurados con la opción “back-flush<sup>8</sup>” optimizando aún más los análisis. Algunas especificaciones del 490  $\mu$ GC se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Especificaciones generales del 490  $\mu$ GC

Componentes Caracterizados	Oxígeno, Nitrógeno, Dióxido de Carbono, Metano, Etano, Propano, Isómeros del Butano, del Pentano, del Hexano, del Heptano, del Octano, del Nonano y del Decano			
Tiempo de análisis corto	Hasta C <sub>6</sub> + 60 segundos			
Tiempo de análisis extendido	Hasta C <sub>10</sub> + 180 segundos			
Repetibilidad	< 0,5% RSD para el propano con una concentración de 1% mol para columnas capilares a T y P constantes.			
Dimensiones	Alto (m).	Ancho (m).	Profundidad (m).	Peso (kg)
	0.28	0.15	0.55	10

*Fuente: Agilent Technologies [9].*

### 1.3. CÁLCULO DEL PUNTO DE ROCÍO DE HIDROCARBUROS (PRH) MEDIANTE ECUACIONES DE ESTADO TERMODINÁMICAS (EDE)

El análisis cromatográfico extendido es un método indirecto para determinar el PRH, ya que primero se debe determinar la composición del GN para luego construir la envolvente de fases que permita encontrar el PRH. La composición del GN debe ser calculada con la mayor exactitud posible, de lo contrario, cualquier cambio en la composición puede alterar el PRH, en especial la composición de los hidrocarburos pesados (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>) y los gases permanentes (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>).

El comportamiento del GN puede ser modelado de manera aceptable con las EDE cúbicas, que tienen su fundamento en la EDE de Van Der Waals (EDE-VDW, 1873). Estas EDE son las más utilizadas en la industria del petróleo y gas porque dan buenos resultados y son matemáticamente simples [22].

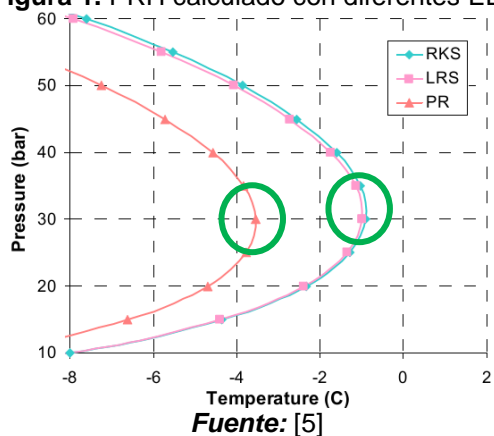
Para escoger el modelo matemático que mejor represente el comportamiento de una muestra de GN, se consideró prioritariamente la capacidad para calcular el PRH, pues éste constituye precisamente uno de los parámetros de referencia en

<sup>8</sup>Backflush: Opción técnica de ajuste que permite devolver la fase móvil en un tiempo oportuno con el fin de permitir la elución de sólo ciertos componentes (los de menor tiempo de retención) de la mezcla gaseosa.

el cumplimiento regulatorio de las especificaciones de calidad, y por lo tanto, el determinar esta propiedad termodinámica con menor grado de incertidumbre podría orientar la selección de la ecuación más adecuada. En general, la EDE-PR hace un mejor trabajo de los sistemas de gas y condensados que la EDE-RKS, que siempre hace una mejor predicción para los sistemas polares [23].

Sin embargo, en la literatura científica hay opiniones divididas con respecto a la viabilidad de utilizar una de estas dos EDE. En el trabajo realizado por el NPL<sup>9</sup> en 2007, se especifica una diferencia de más de 2°C entre el PRH calculado por la EDE-PR y EDE-RKS (Figura 1) usando valores de los parámetros de interacción binaria de 0,5 [5]. Este resultado se debe a que la EDE-PR sobre-estima la presión de vapor de los componentes más pesados y, por consiguiente, arroja una temperatura más baja para el inicio de la condensación. La diferencia de 2°C puede ser tomada como una indicación de la incertidumbre que puede introducir una EDE a la incertidumbre general de un método indirecto de análisis.

**Figura 1.** PRH calculado con diferentes EDE



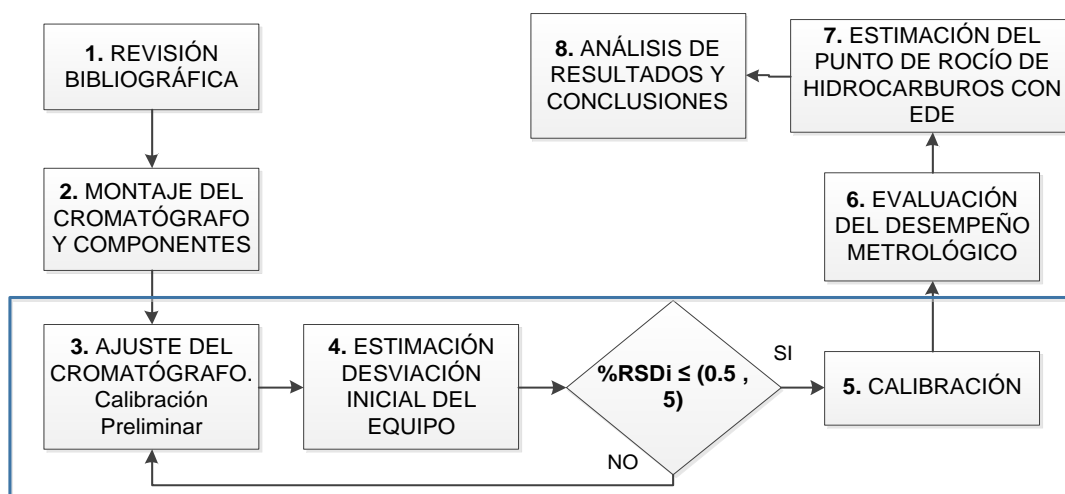
El anterior resultado puede ser mejorado si los parámetros de interacción binarios se determinan adecuadamente [24]. Éstos parámetros generalmente se toman como cero para las mezclas entre alcano-alcano y para las mezclas entre no alcano-alcano se utilizan los valores presentados en estudios previos como los mostrados en las tablas del libro de Michelsen y Mollerup (2004).

<sup>9</sup> NPL: *National Physical Laboratory*. Laboratorio Nacional de Física o más conocido como Instituto Nacional de Metrología del Reino Unido.

## 2. METODOLOGÍA

En la Figura 2 se esquematiza la metodología desarrollada durante el proyecto y luego se explican cada una de las etapas intermedias (etapas 2 a 7).

**Figura 2.** Diagrama de flujo de la Metodología del Proyecto



*Fuente: Autor*

### 2.1. Montaje del cromatógrafo y sus componentes en el Laboratorio Móvil de Metrología.

El montaje del cromatógrafo y de los componentes relacionados, fue desarrollado estratégicamente teniendo en cuenta herramientas de diseño, facilidades de instalación y fácil mantenimiento de cualquiera de los elementos concernientes al “Módulo de Calidad de Gas” del Laboratorio Móvil de Metrología. Más información del montaje final de todos los módulos del Laboratorio Móvil de Metrología puede ser obtenida en la página web del proyecto: [www.m3tlab.com](http://www.m3tlab.com).

El montaje del módulo de calidad comenzó con la ubicación y aseguramiento de 5 cilindros en el habitáculo establecido en la zona externa del vehículo (Figura 3): tres que corresponden a los Materiales de Referencia Gaseosos (MRGs) y dos a gas helio (He). El montaje incluyó la instalación de 4 reguladores de presión, de una trampa universal para la línea del “gas carrier” y de todas las líneas de “tubing” que fueron necesarias. Los MRGs se nombraron de tal forma que aquel

que contiene 80,8% de metano (C<sub>1</sub>) es el MRG-1, el que contiene 91,4% de C<sub>1</sub> es el MRG-2 y el que contiene 98,05% de C<sub>1</sub> es el MRG-3.

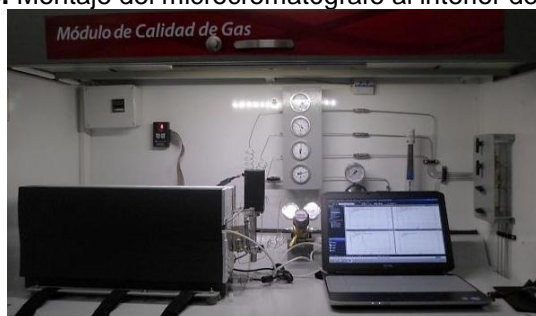
**Figura 3.** Habitáculo de los cilindros



*Fuente: Autor*

Al interior del vehículo se realizó el debido montaje del 490  $\mu$ GC (Figura 4), con los ajustes necesarios para sujetar el equipo y la protección contra la vibración causada por el movimiento del vehículo mediante la instalación de soportes antivibratorios poliméricos. Además, se instaló un panel para válvulas de 3 vías y otro panel para manómetros; se instaló un filtro especial para garantizar la pureza del “gas carrier” (grado 5.5<sup>10</sup>) y 2 reguladores más para inyección de blancos e inyección de muestras.

**Figura 4.** Montaje del microcromatógrafo al interior del vehículo



*Fuente: Autor*

## 2.2. Ajuste del Cromatógrafo

Se creó un método analítico para determinar la composición del GN siguiendo lo estipulado en el manual del equipo [25] donde se especifican los parámetros y las condiciones para ajustar el método cromatográfico para GN (ANEXO A).

Posterior a la creación del método analítico se realizaron las primeras corridas del MRG-3. Este fue analizado tres veces y en el último cromatograma se pudo

<sup>10</sup> Pureza del He grado 5.5 = 99.9995% volumen

evidenciar la presencia de los picos representativos del GN. Luego se ajustaron los parámetros de integración gráficamente, es decir, se escogieron los picos que se querían identificar en cada uno de los canales y se integró el área bajo su curva como se muestra en el ANEXO B; todo esto se realizó usando el software CDS EZChrom. Posteriormente, se preparó el método analítico para la posterior calibración, mediante la identificación de los picos y la adjudicación de la concentración especificada en el certificado del MRG (ANEXO C). El mismo procedimiento se realizó con los otros dos materiales de referencia, siguiendo lo estipulado en el tutorial [26].

### 2.3. Diseño Experimental para estimar la desviación inicial del equipo.

Para comenzar con esta etapa, fue necesario definir claramente las especificaciones de desempeño para comparar los resultados que se obtuvieron. En la Tabla 3 se presentan estas especificaciones, algunas del fabricante y otras basadas en estudios anteriores relacionados con el *490 Micro GC*.

Luego se desarrolló un diseño experimental para la ejecución de ensayos R&R<sup>11</sup>, tomando como variable de respuesta el *área de cada uno de los componentes* presentes en los cromatogramas (Ver ANEXO D). Para esto se utilizaron los tres MRGs adquiridos para el proyecto y se compararon las desviaciones obtenidas con las especificadas de la Tabla 3.

**Tabla 3.** Especificaciones de desempeño previas del *490 Micro GC*

	Especificaciones (%RSD en cálculo de área)
Fabricante [9] (Hoja de Datos)	Repetibilidad < 0,5% RSD para el propano con una concentración de 1% mol para columnas capilares.
Fabricante [27] (Documento Agilent)	Repetibilidad < 0,5% RSD en columnas MolSieve 5A y CP-Sil 5CB para O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> y C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> <b>con 10 repeticiones.</b>
Klingenberg y colaboradores [28]	Reproducibilidad entre 1 y 5 %RSD. Y podría ser mayor cuando las concentraciones sean del orden de ppm.

**Fuente:** [9, 27, 28]

El objetivo de esta etapa consistió en avalar las condiciones del método cromatográfico, la metodología de inyección implementada y la posterior integración realizada de los picos en los cromatogramas. Si la evaluación del

<sup>11</sup> R&R: Análisis estadístico de Repetibilidad y Reproducibilidad.

método no cumplía con las especificaciones mínimas, automáticamente se regresaba a la etapa de ajuste hasta cumplir las condiciones adecuadas de análisis para GN. En el desarrollo de esta etapa se propusieron varias metodologías de inyección que serán presentadas más adelante (ANEXO A).

### **Evaluación de Repetibilidad**

Para evaluar la repetibilidad se descartaron las 4 primeras observaciones de 7 realizadas, y se tomaron las 3 últimas para realizar el análisis estadístico. Se calculó la respuesta promedio (área promedio), la desviación estándar ( $s$ ) y el %*RSD* de cada componente presente en cada uno de los MRGs (Ecuación 1). Si las desviaciones del equipo para cada MRG resultaban mayores que las declaradas por el fabricante, se evaluaban las posibles razones y se repetía el experimento.

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

### **Evaluación de Reproducibilidad**

Para evaluar la reproducibilidad se realizaron 7 observaciones de un solo MRG en tres momentos diferentes (3 niveles). Se descartaron las primeras 4 observaciones y se tomaron las tres últimas para realizar el análisis estadístico en cada uno de los niveles. Se calculó el área promedio, desviación estándar y el porcentaje de %*RSD* de cada componente presente en el MRG con los datos obtenidos en los diferentes niveles. En el ANEXO D se presenta una tabla que muestra la forma en que se tomaron los datos para el análisis estadístico de la repetibilidad y la reproducibilidad.

### **Estimación de Incertidumbre**

La incertidumbre de la composición de las muestras de GN, se estimó a través de plantillas de cálculo que están siendo desarrolladas y validadas en La Corporación CDT de GAS. Dichas herramientas fueron utilizadas en este estudio para obtener las incertidumbres asociadas al cromatógrafo Agilent 490  $\mu$ GC, y que es fundamentada en la norma ISO 6974-2 [29] (ANEXO I).

## 2.4. Calibración del Cromatógrafo

Se realizó una calibración multinivel con los tres MRGs teniendo en cuenta los resultados satisfactorios de la evaluación estadística R&R. Para esto se tomaron los datos adquiridos que cumplieron los requisitos en la etapa anterior.

Los promedios de las áreas obtenidas para cada componente, fueron utilizados para calcular los factores de respuesta de todos los componentes presentes en los MRGs por medio del software del equipo “OpenLAB CDS EZ Chrom Edition”. Una vez obtenidos estos factores, el mismo software proporcionó las curvas de calibración para cada uno de los componentes. Las curvas de calibración son presentadas en el ANEXO E.

## 2.5. Evaluación del desempeño metrológico del *Agilent 490 µGC*

En esta etapa se realizaron análisis cromatográficos con el equipo siguiendo los lineamientos del estándar ISO 6974-1 [30] a un MRG diferente a los adquiridos para el proyecto; este MRG es propiedad de La Corporación CDT de GAS y tiene vigente el certificado de composición (ANEXO G). La utilización de muestras a las que se conoce la “composición real” es una ventaja extra porque permite entregar un veredicto efectivo del desempeño del equipo.

### 2.5.1. Evaluación metrológica con base en el “Estadístico de Desempeño”

Se compararon los valores de las composiciones especificadas en el certificado (ANEXO G) del MRG propiedad del CDT de GAS, con las composiciones determinadas por el cromatógrafo *490 Micro GC*, por medio de un criterio de aceptación conocido como *estadístico de desempeño* (Ecuación 2). Para que las composiciones que resultan del análisis cromatográfico sean comparables con las especificadas en el certificado de composición, el estadístico de desempeño debe ser menor que 1 [10]. Ver el procedimiento completo en el ANEXO F.

$$E_{n_i} = \left[ \frac{|Y_{certificado} - Y_{cromatógrafo}|}{\sqrt{U_{Y_{certificado}}^2 + U_{Y_{cromatógrafo}}^2}} \right]_i \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

$Y_{certificado}$  Composición especificada en el certificado del componente i.

$Y_{cromatógrafo}$  Composición obtenida en el cromatógrafo del componente i.

$U_{Y_{certificado}}$  Incertidumbre expandida especificada en el certificado del componente i.

$U_{Y_{cromatógrafo}}$  Incertidumbre expandida obtenida en el cromatógrafo del componente i.

### 2.5.2. Evaluación metrológica con base en la norma ISO 10723 [11]

Esta sección se divide en dos partes importantes. La primera parte se denomina “control estadístico de los datos” y se efectuó sobre las *desviaciones* calculadas entre el analizador y el método de referencia<sup>12</sup> para una muestra representativa obtenida a través del MRG en mínimo tres observaciones; por lo tanto, para efectos de este experimento se realizaron siete observaciones. Dichas desviaciones (también llamados resultados pre-tratados) consisten en el cálculo de la diferencia entre el resultado a evaluar (composición entregada por el equipo) y el Valor de Referencia Aceptado (VRA), es decir, el valor de composición reportado en el certificado del MRG. Luego del control estadístico se realizó la evaluación metrológica, donde se determinó la repetibilidad mediante un test de Grubb y la reproducibilidad mediante un test C de Cochran. Los resultados de los estadísticos son comparados con los valores de las tablas de Grubb y Cochran respectivamente, a un nivel de significancia del 1%. Si los estadísticos exceden el valor crítico del nivel, el conjunto de datos es un valor atípico.

**Tabla 4.** Análisis R&R aplicando ISO 10723

Parámetro	Test	Criterio
Repetibilidad	Test de Grubb	$r = \frac{ x - \bar{x} }{s}$ <p><b>Ecuación 3</b></p>
Reproducibilidad	Test de Cochran	$\text{Reproducibilidad} = \frac{\text{mayor varianza}}{\text{suma de varianzas}}$ <p><b>Ecuación 4</b></p>

**Fuente:** ISO 10723

<sup>12</sup>El método gravimétrico fue el utilizado para desarrollar el MRG de acuerdo al certificado de composición entregado por el fabricante, NIST (Instituto Nacional de Metrología de EE.UU).

### **2.5.3. Desempeño del *Agilent 490 μGC* en campo**

El laboratorio móvil de metrología realizó las primeras pruebas de operación, incluido el análisis cromatográfico, en el Centro Operacional de Gas de Barrancabermeja (COGB), propiedad de TGI S.A. E.S.P. Esta estación recibe GN proveniente de los campos de La Guajira con una concentración de aproximadamente 98% de C<sub>1</sub>.

Se determinó la composición del gas, con el fin de demostrar la operatividad del *490 μGC* en campo y entregar un reporte de pruebas SAT<sup>13</sup>. Adicional a esto, se determinó el PRH del GN presente en el COGB.

### **2.6. Estimación del PRH mediante EDE**

En esta etapa se implementó la EDE-RKS para determinar las envolventes de fases para el MRG con que se trabajó en la etapa 4.5. La EDE-RKS fue la opción escogida debido a que estima una temperatura de rocío mayor porque no sobreestima la presión de vapor de los componentes más pesados[5].

Las curvas que representan PRH se desarrollaron con la herramienta informática Aspen HYSIS V7.1 a partir de la composición estipulada en el certificado del MRG y la composición determinada por el cromatógrafo *490 Micro GC*.

---

<sup>13</sup> SAT: Site Acceptance Test. Pruebas de aprobación “in situ”.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1. Calibración del 490 $\mu$ GC

Debido a las bajas concentraciones de algunos componentes (ANEXO C) fue necesario realizar un proceso de integración que permitiera reconocer áreas pequeñas de forma adecuada (ANEXO B) y con la menor desviación posible. Cualquier cambio en la determinación del área de estos componentes causaría una desviación relativa mayor [28] (RSD entre 1% y 5%).

El proceso iterativo mencionado en los numerales 2.2 y 2.3 permitió establecer las condiciones adecuadas de análisis para GN (ANEXO A), determinar los parámetros óptimos para la integración en los cromatogramas (ANEXO B), y proceder con la calibración del cromatógrafo.

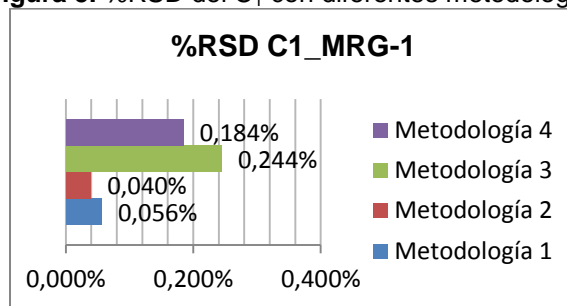
##### 3.1.1. Resultados Preliminares

Considerando que el equipo es una herramienta versátil y que puede permanecer apagado durante una noche o durante un largo tiempo, se desarrolló un método que permitiera realizar un mantenimiento preventivo a las columnas analíticas y limpiarlas de cualquier impureza (aire o humedad). El método consistió en elevar las temperaturas de las columnas al máximo permitido durante 30 minutos; actualmente este método es implementado cada vez que se enciende el 490  $\mu$ GC.

Adicionalmente, fue necesario encontrar una metodología adecuada de inyección que permitiera la resolución adecuada de los picos y el reconocimiento de anomalías como, por ejemplo, la detección de fugas de la línea de inyección o la contaminación de las columnas. En el ANEXO A se presentan algunas metodologías de inyección que se implementaron en este estudio.

La Figura 5 muestra los resultados de las 4 metodologías de inyección propuestas en términos de %RSD para el C<sub>1</sub>. Las metodologías 1 y 2 demostraron ser las más repetibles y confiables durante su inyección para la mayoría de los componentes, incluyendo el C<sub>1</sub> y todos los alcanos, a excepción del O<sub>2</sub> que presentó anomalías en todas las metodologías, sin importar el cuidado que se tuvo para la implementación de cada una de éstas.

**Figura 5. %RSD del C<sub>1</sub> con diferentes metodologías**



**Fuente:** Autor

La metodología seleccionada fue la 1, donde el procedimiento para la inyección necesitó de siete repeticiones. En la Tabla 5 se presenta el %RSD del área para cada componente implementando dicha metodología.

**Tabla 5. Primeros datos de %RSD (para área cromatográfica) de los 3 MRGs**

		Metodología 1		
		MRG-1	MRG-2	MRG-3
Canal 1	CO <sub>2</sub>	1,302%	0,333%	1,535%
	C <sub>2</sub>	0,250%	0,031%	0,397%
Canal 2	C <sub>3</sub>	0,281%	0,270%	1,264%
	iC <sub>4</sub>	0,084%	0,183%	0,124%
	nC <sub>4</sub>	0,021%	0,136%	0,378%
	iC <sub>5</sub>	0,026%	0,215%	0,384%
	nC <sub>5</sub>	0,183%	0,042%	0,300%
Canal 3	C <sub>6</sub>	0,420%	0,081%	0,149%
	C <sub>7</sub>	1,136%	1,685%	0,841%
	C <sub>8</sub>	3,151%	2,035%	1,593%
	C <sub>9</sub>	3,333%	6,983%	4,006%
	C <sub>10</sub>	6,411%	14,492%	6,679%
Canal 4	O <sub>2</sub>	26,724%	2,944%	3,265%
	N <sub>2</sub>	0,486%	0,335%	0,415%
	C <sub>1</sub>	0,056%	0,104%	0,070%

**Fuente:** Autor

Los resultados obtenidos (Tabla 5) con la metodología 1 no fueron apropiados para proceder con la calibración del equipo debido a la inestabilidad en la lectura de las áreas calculadas para algunos componentes. Sin embargo, se percibió una constante en los resultados, se pudo establecer tres grupos diferentes que presentaban resultados similares en términos de repetibilidad, un grupo quedó

conformado por los hidrocarburos livianos ( $C_1$  a  $n-C_5$ ), otro grupo por los hidrocarburos pesados ( $C_6$  a  $C_{10}$ ) y el último grupo formado por los gases permanentes ( $O_2$ ,  $N_2$  y  $CO_2$ ).

De la Tabla 5 se puede observar que los hidrocarburos pesados presentan el %RSD más alto junto con el  $O_2$  (datos en rojo) que presentó, incluso, un valor fuera de lo común. El área del  $O_2$  disminuía a medida que se realizaban las repeticiones. Como causas de esta anomalía se encontró que: i) el rotámetro ubicado después de la válvula multipuertos permitía la entrada de aire debido a su inadecuada instalación; ii) que el contenido de  $O_2$  en el MRG-1 es aproximadamente 10 veces menor al contenido en el anterior MRG inyectado (MRG-3, ver ANEXO C) y iii) que no se esperó el tiempo recomendado para estabilizar el equipo luego de cargar el método analítico. En síntesis, estos primeros cálculos permitieron detectar los errores más comunes a la hora de inyectar las muestras.

### 3.1.2. Repetibilidad del equipo (%RSD).

El análisis de repetibilidad del equipo, con el área como variable de respuesta, pudo llevarse a cabo de forma satisfactoria teniendo en cuenta que las especificaciones mencionadas en la Tabla 3, no son suficientes y que en los estudios anteriores la información es muy escasa. Con base en esto, en el presente trabajo se quiso proponer una forma de analizar la repetibilidad, teniendo en cuenta tres grupos principales de componentes en el GN: los hidrocarburos livianos, hidrocarburos pesados y los gases permanentes.

En las Figuras 6, 7 y 8 se presentan los resultados de repetibilidad en función del %RSD para cada uno de los MRG, las líneas rojas representan los límites de repetibilidad mencionados en la Tabla 3.

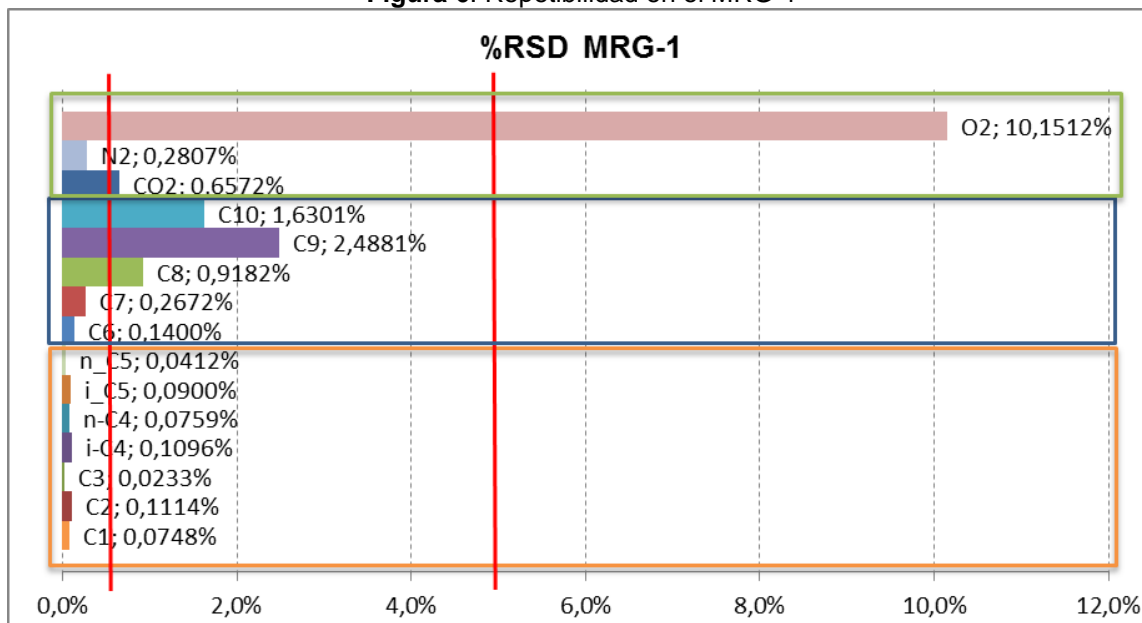
Al observar los gráficos se puede evidenciar, que a mayor contenido de algún componente, mayor fue la repetibilidad del área calculada por el software del equipo, es decir, menor la desviación estándar relativa %RSD. En la Tabla 6, se presenta un ejemplo de lo mencionado anteriormente para el  $n-C_5$ .

**Tabla 6.** Comportamiento del %RSD para el n-C<sub>5</sub>

<b>MRG-1:</b> 0,1259 % mol	<b>MRG-2:</b> 0,013 % mol	<b>MRG-3:</b> 0,0041 % mol
<b>%RSD = 0,0412</b>	<b>%RSD = 0,3397</b>	<b>%RSD = 0,9211</b>

*Fuente: Autor*

**Figura 6.** Repetibilidad en el MRG-1



*Fuente: Autor*

El O<sub>2</sub> es el único componente que no cumple con lo dicho anteriormente, ya que no es el comportamiento predecible, sino por el contrario, es probable que los inconvenientes presentados en los resultados preliminares no hayan podido solucionarse.

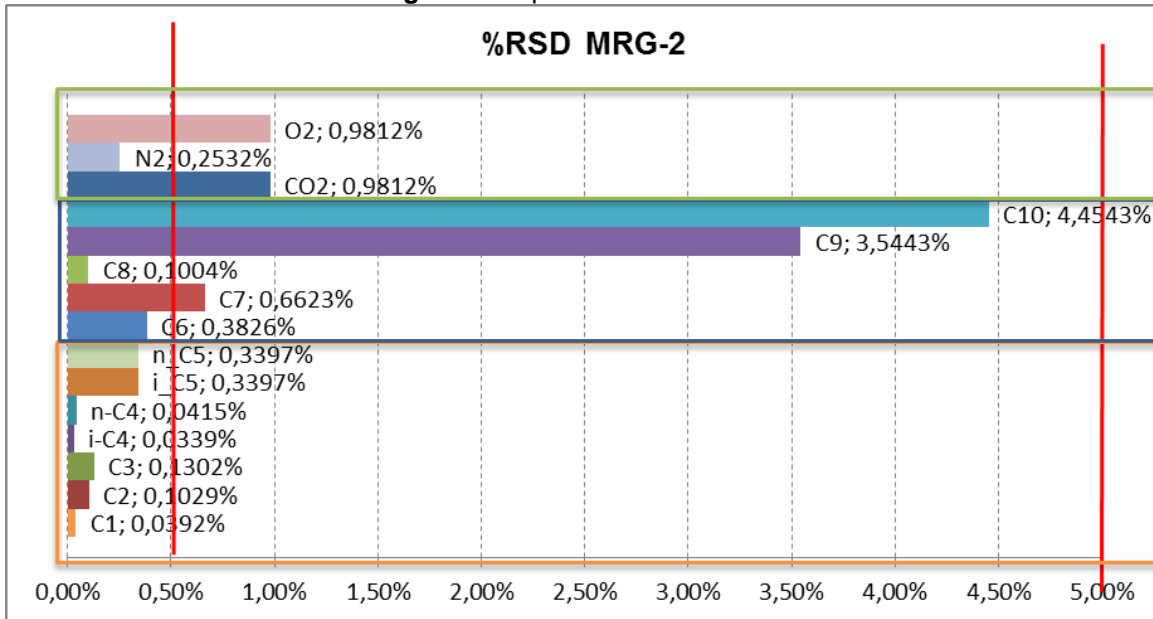
En general, los hidrocarburos livianos son los que presentan mejor repetibilidad y debido a lo presentado con el O<sub>2</sub>, los gases permanentes presentan el intervalo más grande de la repetibilidad en el microcromatógrafo 490 μGC. La Tabla 7 presenta los límites de repetibilidad para los 3 grupos principales del GN en diferentes intervalos de concentración.

**Tabla 7.** Límites de Repetibilidad (%RSD)

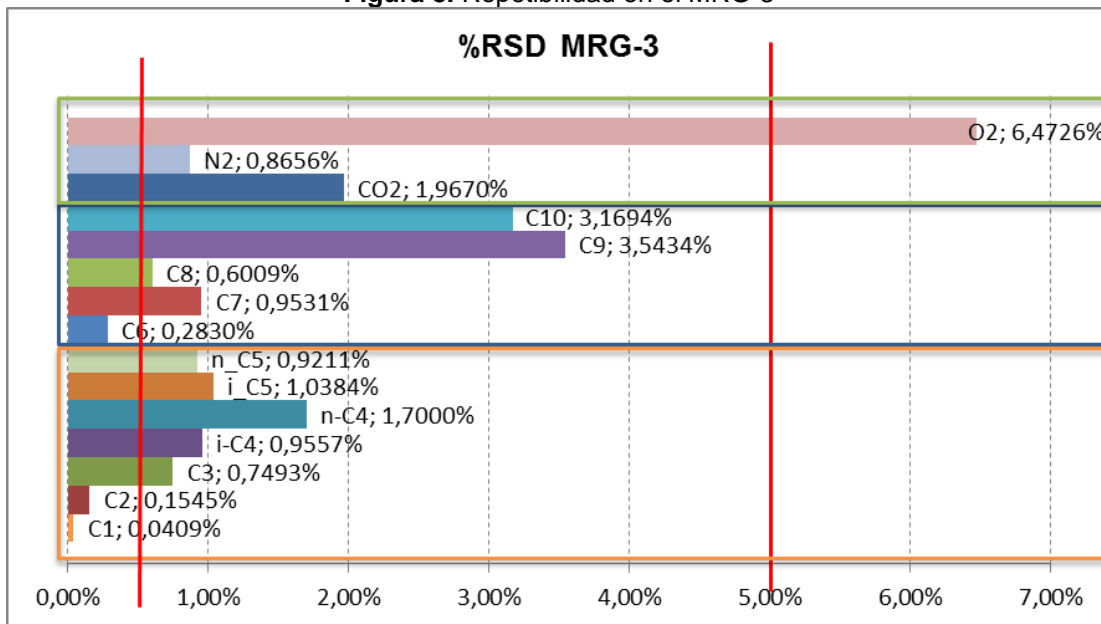
Intervalos de Concentración	100 – 10 [%mol]	10 – 1 [%mol]	1 – 0,01 [%mol]	0,01 – 0,0001 [%mol]
%RSD H. Livianos	< 0,2	< 0,2	< 1	< 1,75
%RSD H. Pesados	-	< 0,5	< 2	< 5
%RSD Gases Permanentes	-	< 0,8	< 6	< 10

*Fuente: Autor*

**Figura 7. Repetibilidad en el MRG-2**



**Figura 8. Repetibilidad en el MRG-3**



**Fuente:** Autor

### 3.1.3. Reproducibilidad

Para el cálculo de la reproducibilidad se realizaron 3 ensayos siguiendo la metodología 1 de inyección en 3 días diferentes con el fin de evaluar el %RSD y calcular la desviación del área para sólo 1 MRG. En la Tabla 8 se presenta el desarrollo el cálculo de la reproducibilidad.

La reproducibilidad en el 490  $\mu$ GC se encuentra entre 0,24% y 5,2% en términos de %RSD. Para el O<sub>2</sub> la reproducibilidad no fue buena, encontrándose una desviación relativa de 19,48%, que puede deberse a lo mencionado en los resultados preliminares.

**Tabla 8.** Reproducibilidad de la respuesta del equipo (áreas)

Componente	Área Prom. Abril26	Área Prom. Abril29	Área Prom. Abril30	Área Promedio T.	Desvest.	%RSD
Metano	47427201,7	47100270,3	46891550,7	47139674,2	269990,7	<b>0,57%</b>
Nitrógeno	694765,7	715047,0	712566,0	707459,6	11063,0	<b>1,56%</b>
Oxígeno	50909,3	70881,0	74642,0	65477,4	12755,7	<b>19,48%</b>
Dióxido Carbono	1392097,0	1343809,0	1303642,7	1346516,2	44289,3	<b>3,29%</b>
Etano	6844240,3	6775822,7	6771350,7	6797137,9	40853,2	<b>0,60%</b>
Propano	746713,3	753279,0	758660,3	752884,2	5983,3	<b>0,79%</b>
i-Butano	99075,7	98594,0	98809,3	98826,3	241,3	<b>0,24%</b>
n-Butano	102946,3	102486,0	102302,3	102578,2	331,8	<b>0,32%</b>
i-Pentano	22714,3	22559,7	23330,0	22868,0	407,5	<b>1,78%</b>
n-Pentano	9786,7	9675,3	9984,0	9815,3	156,3	<b>1,59%</b>
n-Hexano	3781,7	3692,3	3736,7	3736,9	44,7	<b>1,20%</b>
n-Heptano	2869,0	2738,0	2825,0	2810,7	66,7	<b>2,37%</b>
n-Octano	3202,3	2966,0	3154,3	3107,6	124,9	<b>4,02%</b>
n-Nonano	293,7	286,0	301,7	293,8	7,8	<b>2,67%</b>
n-Decano	253,0	240,7	267,0	253,6	13,2	<b>5,20%</b>

*Fuente: Autor*

### 3.2 Evaluación del Desempeño Metrológico del 490 $\mu$ GC

Para determinar la composición de una muestra ciega se siguieron los pasos especificados en la metodología 1 de inyección y se promedió la composición de las últimas 3 mediciones para entregar un valor final de composición. En la Tabla 9 se presenta la composición calculada con el equipo del MRG del CDT de GAS.

#### 3.2.1. Estadístico de Desempeño

La composición entregada por el 490  $\mu$ GC (Tabla 9) no fue comparable con la concentración reportada en el certificado del MRG (ANEXO G), posiblemente debido a la pequeña incertidumbre reportada en dicho certificado afectó directamente el cálculo del estadístico con la Ecuación 2, y además, la incertidumbre estimada con la plantilla desarrollada hasta ahora en el CDT de

GAS para Análisis Extendido de GN, no involucra todas las fuentes de incertidumbre, por lo que seguramente se subestimó el cálculo. Los valores de los estadísticos son presentados en la Tabla 10, donde los datos resaltados son los que no superaron la condición.

**Tabla 9.** Composición calculada del MRG del CDT de GAS

Componentes	Composición [%mol]	Incertidumbre expandida, k=2 [%mol]
Nitrógeno	6,70916	0,395745
Dióxido de Carbono	4,11682	0,048431
Metano	83,16933	0,462116
Etano	1,19200	0,040317
Propano	3,34770	0,043125
i-Butano	0,61061	0,005739
n-Butano	0,60992	0,005593
i-Pentano	0,10108	0,001652
n-Pentano	0,10211	0,001005
n-Hexano	0,02269	0,000324
n-Heptano	0,01238	0,000317
n-Octano	0,00413	0,000680
n-Nonano	0,00103	0,000440
n-Decano	0,00103	0,001734

*Fuente: Autor*

**Tabla 10.** Estadístico de Desempeño

Componente	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>
<i>E<sub>n<sub>i</sub></sub></i>	0,745	2,288	0,274	0,124	0,898	1,674	1,416
Componente	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
<i>E<sub>n<sub>i</sub></sub></i>	0,653	2,075	2,080	1,180	0,186	0,068	0,017

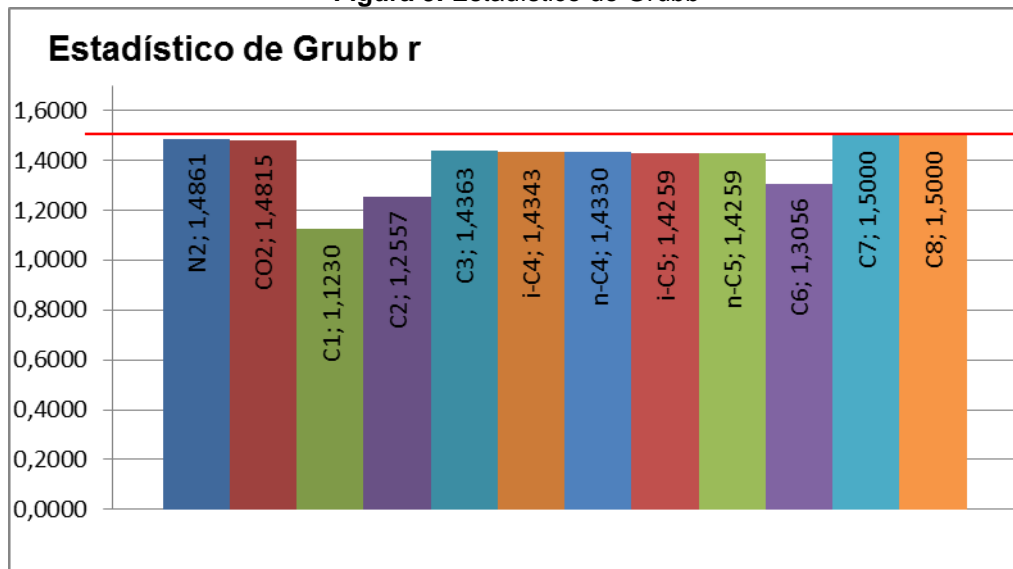
*Fuente: Autor*

### 3.2.2. Desempeño con base en la Norma ISO 10723

#### TEST DE GRUBB

Según lo planteado en la norma ISO 10723 [11], la conformidad del parámetro se da si el valor del estadístico (Ecuación 3) calculado es menor que el crítico. Al observar los resultados mostrados en la Figura 9 se puede afirmar que la repetibilidad es aceptable con respecto a esta prueba, ya que ninguno de los resultados superó el valor crítico para un nivel de 1% de significancia (1,5 marcado con la línea roja).

Figura 9. Estadístico de Grubb



Fuente: Autor

#### TEST DE COCHRAN

Para la evaluación del estadístico de Cochran (Ecuación 4) en la composición normalizada del MRG del CDT de GAS, se desarrollaron 2 grupos de datos con 4 repeticiones cada uno. Esta evaluación fue utilizada como confirmación de la reproducibilidad de los resultados del equipo. La prueba es aceptada si el estadístico calculado es menor que el valor crítico. El estadístico no superó el valor crítico en ninguno de los componentes, por lo tanto, la reproducibilidad de los resultados obtenidos fue satisfactoria como se puede ver en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Estadístico de Cochran

Componente	Estadístico Cochran	V. Crítico (1% Significancia)
Nitrógeno	0,8764	0,98
Dióxido de Carbono	0,6506	0,98
Metano	0,5679	0,98
Etano	0,5752	0,98
Propano	0,5745	0,98
i-Butano	0,9430	0,98
n-Butano	0,9395	0,98
i-Pentano	0,8058	0,98
n-Pentano	0,5030	0,98
n-Hexano	0,6333	0,98
n-Heptano	0,7857	0,98
n-Octano	0,7273	0,98
n-Nonano	-	-
n-Decano	-	-

*Fuente: Autor*

### 3.3. Cálculo del PRH

#### MRG CDT de GAS

El MRG tiene una composición que representa los valores de referencia aceptados y la composición estimada por el 490  $\mu$ GC representa el procedimiento puesto a prueba para determinar el PRH.

El PRH fue calculado para el MRG del CDT de GAS a partir de la composición:

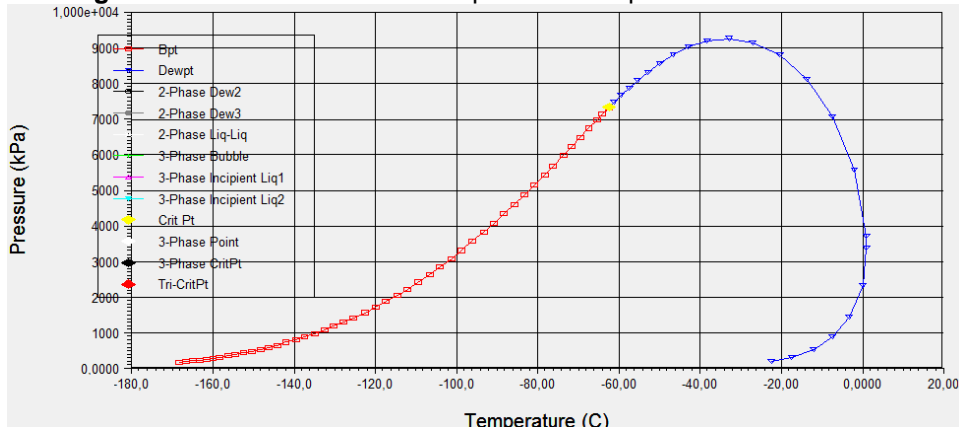
- Especificada en el certificado (ANEXO G) el cual fue: presión de 3396 kPa, temperatura de 1,107 °C (Figura 10).
- Estimada por el 490  $\mu$ GC (Tabla 9) el cual fue: presión de 3399 kPa, temperatura de 1,555 °C.

Teniendo en cuenta que el PRH calculado a partir de la composición del MRG se toma como el valor convencionalmente verdadero, la diferencia entre dicho valor y el obtenido por el 490  $\mu$ GC fue de 0,448 °C, que comparada con la diferencia reportada por el NPL entre el PRH obtenido por un ACMI<sup>14</sup> y un valor convencionalmente verdadero (método gravimétrico), es menor y muestra la

<sup>14</sup> ACMI: Automatic chilled mirror instrument. Instrumento automático de espejo enfriado.

eficiencia del método de Análisis Cromatográfico Extendido como una alternativa válida para la estimación del PRH. La diferencia reportada por el NPL es de 1,9 °C de acuerdo al trabajo reportado en la referencia [5].

**Figura 10.** Envoltente de fases a partir de composición del Certificado

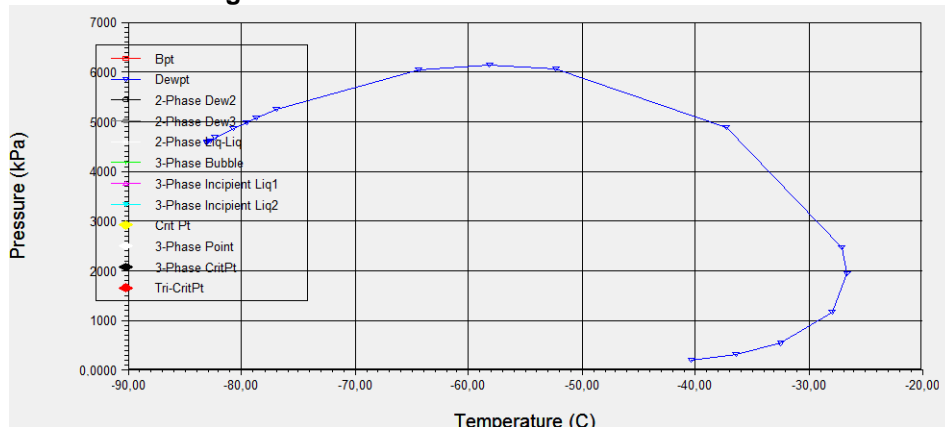


*Fuente: Autor con HYSYS 7.1.*

### Muestra COGB

En el Centro Operacional de Gas Barrancabermeja, en el sistema de medición de FERTICOL, el transportador entrega el GN y se ve obligado a conocer las propiedades de calidad que afecten la medición de volumen. El GN que llega a ese punto proviene de los campos de La Guajira (GN No asociado), por lo tanto, debería tener una composición alta de C<sub>1</sub> (Calculada con el 490  $\mu$ GC = 98,183 %mol). En la Figura 11 se presenta la envoltente de fases del sistema de medición de FERTICOL con un PRH de -26,62 °C a una presión de 1941 kPa, resultado que cumple con los requisitos mínimos del RUT [3].

**Figura 11.** Envoltente de fases Muestra COGB



*Fuente: Autor con HYSYS 7.1.*

#### 4. CONCLUSIONES

- A partir de un análisis de repetibilidad y reproducibilidad en la etapa de ajuste, evaluando la desviación estándar relativa de la respuesta del equipo, se logró obtener una metodología de inyección que entrega la menor desviación en los resultados. Con ello se logró calibrar el equipo para la posterior evaluación de su desempeño.
- Se definieron los límites de repetibilidad del  $490 \mu\text{GC}$  en función del grupo de componentes presentes en una muestra de GN (hidrocarburos livianos, hidrocarburos pesados y gases permanentes) y en función del intervalo de composición de dichos componentes, de acuerdo a una revisión bibliográfica y a la experiencia adquirida por los profesionales de La Corporación CDT de GAS.
- De acuerdo al Test de Grubb y al Test de Cochran, el equipo es repetible y reproducible debido a que ninguno de los valores de los estadísticos calculados para cada componente, superaron el valor crítico de cada una de las pruebas a un nivel de confianza de 99%.
- El método indirecto de Análisis Cromatográfico Extendido se presentó como un método alternativo válido para estimar el PRH puesto que presentó mejores resultados que los reportados por el NPL acerca del ACMI, que es la tecnología implementada actualmente en Colombia.
- Se estimó el PRH en para el GN del sistema de medición de FERTICOL ubicado en el COGB con un valor de  $-26,62 \text{ }^\circ\text{C}$  a una presión de 1941 kPa, siendo este un valor menor a  $7,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , que es el límite presentado en la resolución CREG 071 de 1999. Por lo tanto, se concluye que el GN entregado a FERTICOL cumple con los requisitos mínimos del PRH en Colombia.

## 5. RECOMENDACIONES

- Para el cálculo de los estadísticos de Grubb y Cochran, no se evaluaron los componentes nonano y decano debido a que la normalización realizada por el programa no permitió ver la variación de todas las cifras significativas. Sin embargo, es uno de los inconvenientes a resolver ya que éstos son los hidrocarburos más pesados e influyentes en el análisis del PRH.
- De acuerdo a los límites de repetibilidad del  $490 \mu\text{GC}$  presentados en este trabajo en función de los 3 grupos representativos del GN, se propone la implementación de dichos límites como referencia para las revisiones periódicas y el plan de aseguramiento metrológico que se realizará al equipo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Benton, Andy, «Determination of Hydrocarbon Dew Point in Natural Gas», *Determination of Hydrocarbon Dew Point in Natural Gas*. [En línea]. Disponible en: [http://www.ceesi.com/docs\\_library/events/ishm2008/Docs/5110.pdf](http://www.ceesi.com/docs_library/events/ishm2008/Docs/5110.pdf). [Accedido: 27-abr-2013].
- [2] E. Kevin y D. J. Pettigrew, «Hydrocarbon dew point monitoring of natural gas using field-mounted, on-line gas chromatographs.», *Pipeline & Gas Journal*, ene. 2005.
- [3] Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG), «Resolución N° 071. Reglamento único de transporte de gas natural». 03-dic-1999.
- [4] «ASTM Standard D1142, 1995 (2006) "Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point Temperature"», *ASTM International*, p. 11, jun. 2006.
- [5] A. S. Brown, M. J. T. Milton, G. M. Vargha, R. Mounce, C. J. Cowper, A. M. V. Stokes, A. J. Benton, D. F. Lander, A. Ridge, y A. P. Laughton, «Measurement of the Hydrocarbon Dew Point of Real and Synthetic Natural Gas Mixtures by Direct and Indirect Methods», *Energy Fuels*, vol. 23, n.º 3, pp. 1640-1650, mar. 2009.
- [6] J.-P. F. Grygorcewicz, «Improvement of hydrocarbon dew point determination via gas chromatography», oct-2010. [En línea]. Disponible en: <http://eprints.usq.edu.au/18791/>. [Accedido: 05-may-2013].
- [7] García S. Luis E., «Diseño, construcción y puesta en operación de un Laboratorio Móvil para ensayos de Calidad y Metrología de Gas Natural. Proyecto ante COLCIENCIAS». ago-2009.
- [8] Hernández S. Sandra y Herrera P. Fredy, «Tecnologías Compactas y Móviles para la Medición de los Parámetros de Calidad del Gas Natural», *Corporación CDT de GAS*, p. 27, nov. 2011.
- [9] Agilent Technologies, Inc., «Agilent 490 Micro GC Natural Gas Analyzers. DATA SHEET», 2012.
- [10] ISO - International Organization for Standardization, «ISO/IEC 17043:2010 - Conformity assessment - General requirements for proficiency testing», p. 39, feb. 2010.
- [11] ISO - International Organization for Standardization, «ISO 10723:1995 - Natural gas - Performance evaluation for on-line analytical systems», p. 48, dic. 1995.

- [12] ECOPETROL S.A., «Gas Natural», *Definición de gas natural*. [En línea]. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=358&conID=42573>. [Accedido: 27-abr-2013].
- [13] F. G. Suárez y F. L. Camacho, «CASO DE ESTUDIO. GAS NATURAL EN COLOMBIA - GAS e.s.p.», *Estudios Gerenciales*, vol. 0, n.º 87, pp. 115-146, jun. 2003.
- [14] «Resumen Sector Gas Natural», *Concentra*. [En línea]. Disponible en: [http://www.concentra.co/index.php?option=com\\_content&view=article&id=155&Itemid=389](http://www.concentra.co/index.php?option=com_content&view=article&id=155&Itemid=389). [Accedido: 27-abr-2013].
- [15] Comisión de Regulación de Energía y Gas, «Resolución CREG 054 de 2007», *Creg054-2007*. [En línea]. Disponible en: [http://apolo.creg.gov.co/Publicac.nsf/2b8fb06f012cc9c245256b7b00789b0c/8cdd3bcfeb0a1adc0525785a007a6f37/\\$FILE/Creg054-2007.pdf](http://apolo.creg.gov.co/Publicac.nsf/2b8fb06f012cc9c245256b7b00789b0c/8cdd3bcfeb0a1adc0525785a007a6f37/$FILE/Creg054-2007.pdf). [Accedido: 27-abr-2013].
- [16] Comisión de Regulación de Energía y Gas. Sesión N° 324, «DOCUMENTO CREG-017. Especificaciones de Calidad del Gas Natural en el punto de entrada del sistema de transporte», *D-017 CALIDAD EN TRANSPORTE DE GAS*. [En línea]. Disponible en: [http://apolo.creg.gov.co/Publicac.nsf/2b8fb06f012cc9c245256b7b00789b0c/7b4ee1f9a7c1a73d0525785a007a6e58/\\$FILE/D-017%20CALIDAD%20EN%20TRANSPORTE%20DE%20GAS.pdf](http://apolo.creg.gov.co/Publicac.nsf/2b8fb06f012cc9c245256b7b00789b0c/7b4ee1f9a7c1a73d0525785a007a6e58/$FILE/D-017%20CALIDAD%20EN%20TRANSPORTE%20DE%20GAS.pdf). [Accedido: 27-abr-2013].
- [17] Empresa Colombiana de Petróleos - ECOPETROL, «Manual de Procedimientos de Muestreo, Análisis y Cálculos de Propiedades del Gas Natural».
- [18] J. A. Potkay, G. R. Lambertus, R. D. Sacks, y K. D. Wise, «A Low-Power Pressure- and Temperature-Programmable Micro Gas Chromatography Column», *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 16, n.º 5, pp. 1071-1079, 2007.
- [19] M. Agah, G. R. Lambertus, R. Sacks, y K. Wise, «High-Speed MEMS-Based Gas Chromatography», *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 15, n.º 5, pp. 1371-1378, 2006.
- [20] B. C. Kaanta, H. Chen, G. Lambertus, W. H. Steinecker, O. Zhdaneev, y X. Zhang, «High Sensitivity Micro-Thermal Conductivity Detector for Gas Chromatography», en *IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009*, 2009, pp. 264-267.

- [21] D. Cruz, J. P. Chang, S. K. Showalter, F. Gelbard, R. P. Manginell, y M. G. Blain, «Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab™», *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 121, n.º 2, pp. 414-422, feb. 2007.
- [22] J. O. Valderrama, «The State of the Cubic Equations of State», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n.º 8, pp. 1603-1618, abr. 2003.
- [23] Adewumi, Michael, «Comparative Assessment of RK, SRK, and PR EOS». [En línea]. Disponible en: [https://www.education.psu.edu/png520/m11\\_p3.html](https://www.education.psu.edu/png520/m11_p3.html). [Accedido: 03-may-2013].
- [24] M. F. S. Mares, P. A. Dávila, A. D. M. N. No, y S. L. P. San Luís Potosí, «Predicción de Puntos Críticos en Mezclas de Gas Natural», *Conciencia Tecnológica*, n.º 034, pp. 32–36, 2007.
- [25] Agilent Technologies, Inc., «Analizadores de Gas Natural 490 Micro GC de Agilent», G3582-9 5 002, may-2012. [En línea]. Disponible en: [http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/490%20Micro%20GC%20Natural%20Gas%20Analyzer\\_ESE.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/490%20Micro%20GC%20Natural%20Gas%20Analyzer_ESE.pdf). [Accedido: 29-abr-2013].
- [26] Agilent Technologies, Inc., «OpenLAB Chromatography Data System (CDS) EZChrom Edition Users Guide - CDS\_EE-users-guide\_EN.pdf», *User Guide CDS EZChrom Edition*, jun-2012. [En línea]. Disponible en: [http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/CDS\\_EE-users-guide\\_EN.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/CDS_EE-users-guide_EN.pdf). [Accedido: 29-abr-2013].
- [27] Van Loon, Remko y Agilent Technologies, Inc., «Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer», *Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer*, 22-nov-2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-9508EN.pdf>. [Accedido: 29-abr-2013].
- [28] Klingenberg J., Breithaupt P.P., y Top H., «Combustion process analysis by micro gas chromatograph measurement techniques», presentado en International Gas Research Conference, Amsterdam, 2001.
- [29] *UNE-EN ISO 6974-2: gas natural: determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 2, Caracterización del sistema de medida y estadísticas para el procesamiento de datos.* AENOR, 2003.
- [30] *UNE-EN ISO 6974-1: gas natural: determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 1, Directrices para el análisis específico.* AENOR, 2003.

## BIBLIOGRAFÍA

ADEWUMI M. (s. f.). Comparative Assessment of RK, SRK, and PR EOS. Recuperado 3 de mayo de 2013, a partir de [https://www.e-education.psu.edu/png520/m11\\_p3.html](https://www.e-education.psu.edu/png520/m11_p3.html)

AGAH, M., LAMBERTUS, G. R., SACKS, R., & WISE, K. (2006). High-Speed MEMS- Based Gas Chromatography. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15(5), 1371-1378.

AGILENT TECHNOLOGIES, Inc. (2012a). Agilent 490 Micro GC Natural Gas Analyzers. DATA SHEET (p. 6). Recuperado a partir de <http://www.chem.agilent.com/Library/datasheets/Public/5991-0301EN.pdf>

AGILENT TECHNOLOGIES, Inc. (2012b, Mayo). Analizadores de Gas Natural 490 Micro GC de Agilent. G3582-9 5 002. Recuperado 29 de abril de 2013, a partir de [http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/490%20Micro%20GC%20Natural%20Gas%20Analyzer\\_ESE.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/490%20Micro%20GC%20Natural%20Gas%20Analyzer_ESE.pdf)

AGILENT TECHNOLOGIES, Inc. (2012c, Junio). OpenLAB Chromatography Data System (CDS) EZChrom Edition Users Guide - CDS\_EE-users-guide\_EN.pdf.. Recuperado 29 de Abril de 2013, a partir de [http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/CDS\\_EE-users-guide\\_EN.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/CDS_EE-users-guide_EN.pdf)

ASTM Standard D1142, 1995 (2006) «Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point Temperature». (2006). ASTM International, 11.

BENTON, Andy. (s. f.). Determination of Hydrocarbon Dew Point in Natural Gas. Determination of Hydrocarbon Dew Point in Natural Gas. Recuperado 27 de abril de 2013, a partir de [http://www.ceesi.com/docs\\_library/events/ishm2008/Docs/5110.pdf](http://www.ceesi.com/docs_library/events/ishm2008/Docs/5110.pdf)

BROWN, A. S., MILTON, M. J. T., VARGHA, G. M., MOUNCE, R., COWPER, C. J., STOKES, A. M. V., LAUGHTON, A. P. (2009). Measurement of the Hydrocarbon Dew Point of Real and Synthetic Natural Gas Mixtures by Direct and Indirect Methods. *Energy & Fuels*, 23(3), 1640-1650.

COMISIÓN DE REGULACIÓN DE ENERGÍA Y GAS. (s. f.). Resolución CREG 054 de 2007. CREG 054-2007.

COMISIÓN DE REGULACIÓN DE ENERGÍA Y GAS (CREG). (1999, Diciembre 3). Resolución No 071. Reglamento único de transporte de gas natural.

COMISIÓN DE REGULACIÓN DE ENERGÍA Y GAS. Sesión N° 324. (s. f.). DOCUMENTO CREG-017. Especificaciones de Calidad del Gas Natural en el punto de entrada del sistema de transporte.

CONCENTRA. Resumen Sector Gas Natural. (s. f.). Recuperado 27 de abril de 2013, a partir de [http://www.concentra.co/index.php?option=com\\_content&view=article&id=155&Itemid=389](http://www.concentra.co/index.php?option=com_content&view=article&id=155&Itemid=389)

CRUZ, D., CHANG, J. P., SHOWALTER, S. K., GELBARD, F., MANGINELL, R. P., & BLAIN, M. G. (2007). Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab™. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(2), 414-422.

ECOPETROL S.A. (s. f.). Gas Natural. Definición de gas natural. Recuperado 27 de abril de 2013, a partir de <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=358&conID=42573>

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS - ECOPETROL. (s. f.). Manual de Procedimientos de Muestreo, Análisis y Cálculos de Propiedades del Gas Natural.

GARCÍA S. Luis E. (2009, Agosto). Diseño, construcción y puesta en operación de un Laboratorio Móvil para ensayos de Calidad y Metrología de Gas Natural. Proyecto ante COLCIENCIAS.

GRYGORCEWICZ, J.-P. F. (2010, octubre). Improvement of hydrocarbon dew point determination via gas chromatography. USQ Project. Recuperado 5 de mayo de 2013, a partir de <http://eprints.usq.edu.au/18791/>

HERNÁNDEZ S. Sandra, & HERRERA P. Fredy. (2011). Tecnologías Compactas y Móviles para la Medición de los Parámetros de Calidad del Gas Natural. Corporación CDT de GAS, 27.

ISO - International Organization for Standardization. (1995). ISO 10723:1995 - Natural gas - Performance evaluation for on-line analytical systems, 48.

ISO - International Organization for Standardization. (2010). ISO/IEC 17043:2010 - Conformity assessment - General requirements for proficiency testing, 39.

KAANTA, B. C., CHEN, H., LAMBERTUS, G., STEINECKER, W. H., ZHDANEEV, O., & ZHANG, X. (2009). High Sensitivity Micro-Thermal Conductivity Detector for Gas Chromatography. Presentado en IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009 (pp. 264-267).

KEVIN, E., & PETTIGREW, D. J. (2005). Hydrocarbon dew point monitoring of natural gas using field-mounted, on-line gas chromatographs. Pipeline & Gas Journal. Recuperado a partir de <http://www.highbeam.com/doc/1G1-134626659.html>

KLINGENBERG J., BREITHAUPT P.P., & TOP H. (2001). Combustion process analysis by micro gas chromatograph measurement techniques. Presentado en International Gas Research Conference, Amsterdam.

MARES, M. F. S., DÁVILA, P. A., NO, A. D. M. N., & SAN LUÍS POTOSÍ, S. L. P. (2007). Predicción de Puntos Críticos en Mezclas de Gas Natural. *Conciencia Tecnológica*, (034), 32–36.

POTKAY, J. A., LAMBERTUS, G. R., SACKS, R. D., & WISE, K. D. (2007). A Low-Power Pressure- and Temperature-Programmable Micro Gas Chromatography Column. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 16(5), 1071-1079.

SUÁREZ, F. G., & CAMACHO, F. L. (2003). CASO DE ESTUDIO. GAS NATURAL EN COLOMBIA - GAS e.s.p. *Estudios Gerenciales*, 0(87), 115-146.

UNE-EN ISO 6974-1: gas natural: determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 1, Directrices para el análisis específico. (2003). AENOR.

UNE-EN ISO 6974-2: gas natural: determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 2, Caracterización del sistema de medida y estadísticas para el procesamiento de datos. (2003) AENOR.

VALDERRAMA, J. O. (2003). The State of the Cubic Equations of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1603-1618.

VAN LOON, Remko, & AGILENT TECHNOLOGIES, Inc. (2011, Noviembre 22). Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer. Recuperado 29 de abril de 2013, a partir de <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-9508EN.pdf>

## ANEXOS

### ANEXO A. Ajustes del Método Analítico en el 490 $\mu$ GC

La configuración más común para el análisis de gas natural depende de la columna instalada en cada uno de los canales del 490 *Micro GC*.

**Tabla A1.** Ajustes típicos del Método de Análisis de GN

	Canal 1	Canal 2	Canal 3	Canal 4
<b>Ajustes del Método</b>	<b>HayeSep A</b>	<b>CP-Sil 5 CB_4m</b>	<b>CP-Sil 5 CB_8m</b>	<b>CP-Molsieve 5A_10m</b>
Gas de Arrastre	Helio	Helio	Helio	Helio
Temperatura del Inyector (°C)	110	110	110	110
Tiempo de Inyección (ms)	20	40	40	40
Tiempo de "Backflush" (s)	120	12	-	11
Temperatura de Columna (°C)	90	60	150	80
Presión (kPa)	340	150	200	200
Temperatura Línea de Muestra (°C)	110	110	110	110

**Fuente:** [25]

El software permite la configuración del tiempo de llenado del "loop" de inyección, que se estableció en 60 segundos.

**Tabla A2.** Metodologías de Inyección al 490  $\mu$ GC

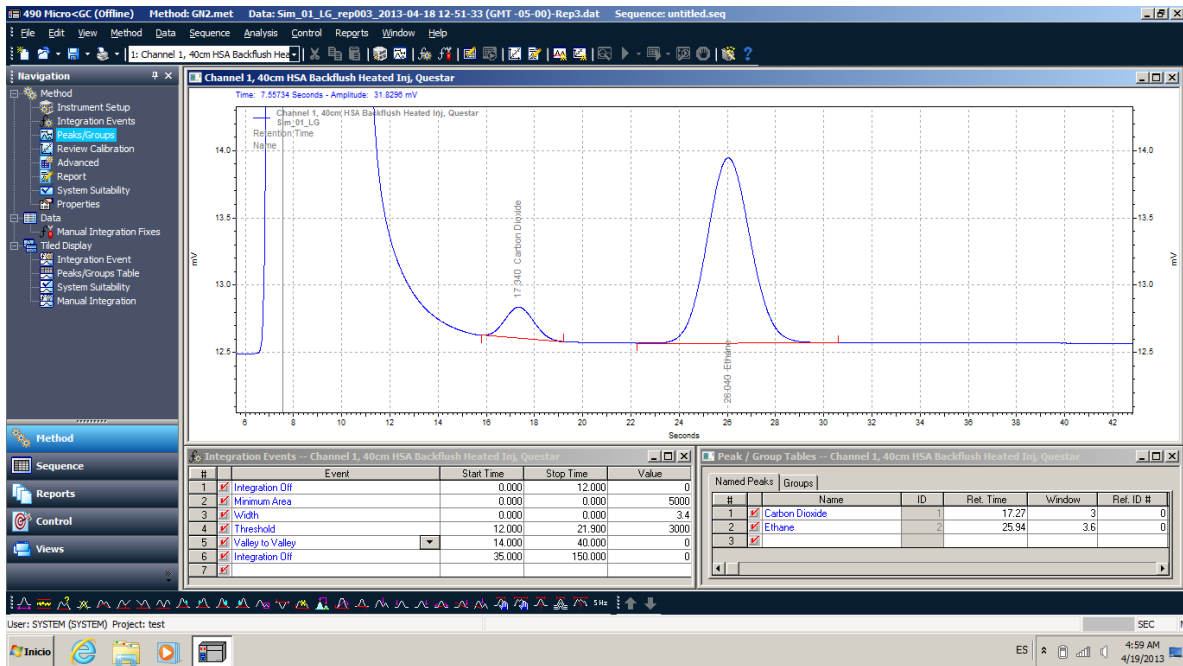
<b>Metodología 1</b>	Hacer las repeticiones necesarias de manera continua teniendo en cuenta la inyección de 1 blanco <sup>15</sup> al comienzo y cuando se realice el cambio de un MRG a otro.
<b>Metodología 2</b>	Hacer las repeticiones necesarias de manera discontinua, es decir, se inyecta 1 blanco entre cada repetición, incluyendo al cambiar de un MRG a otro.
<b>Metodología 3. (Nota1)</b>	Hacer las repeticiones necesarias de manera discontinua, en este caso, se realiza un "vacío" entre cada repetición. Esto se hace ubicando la válvula multipuertos en una posición donde no esté conectada ninguna muestra.
<b>Metodología 4</b>	Hacer las repeticiones de forma aleatoria, por ejemplo: blanco, MRG-2, MRG-1, MRG-3, blanco, MRG-1, MRG-3, MRG-2, blanco.... Hasta completar las rondas que se consideren necesarias.

**Fuente:** Autor

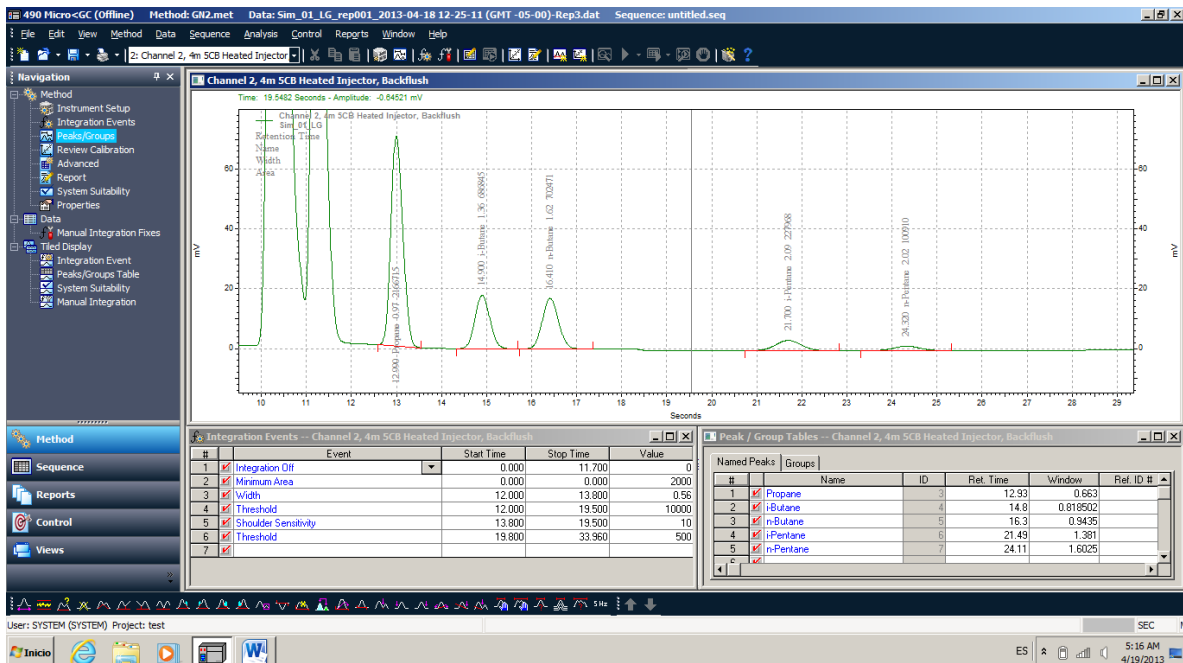
<sup>15</sup> Blancos: Análisis cromatográficos del gas de arrastre; su finalidad es la limpieza de las columnas.

## ANEXO B. Integración adecuada de los picos cromatográficos

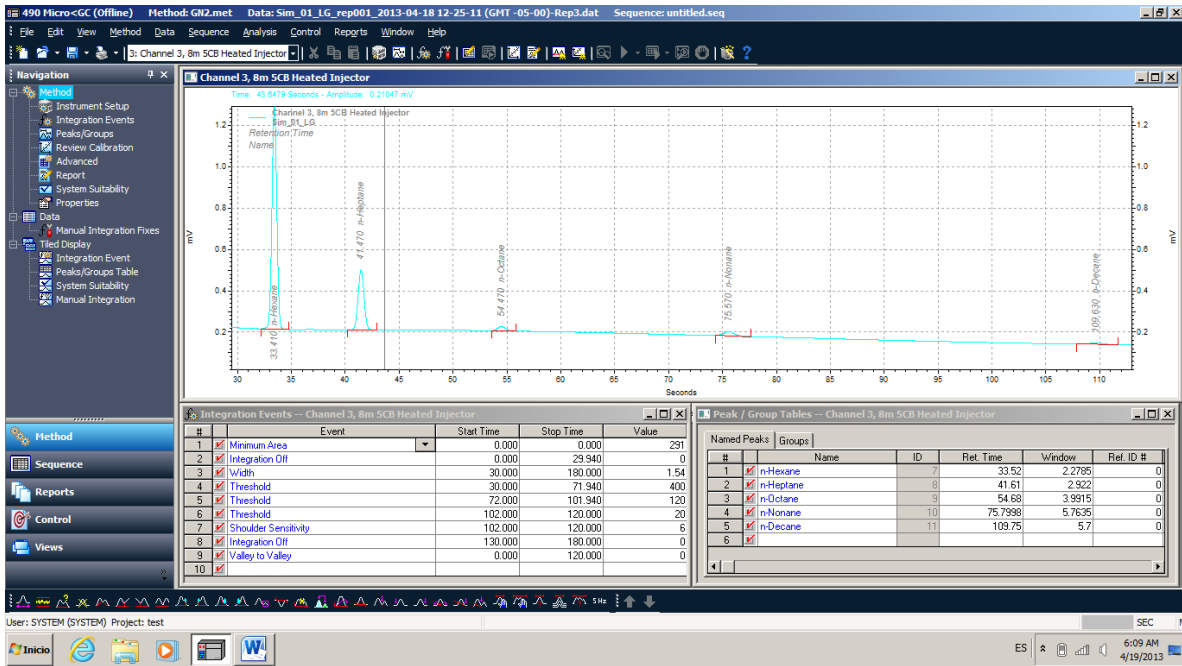
### Canal 1. Integración de CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>



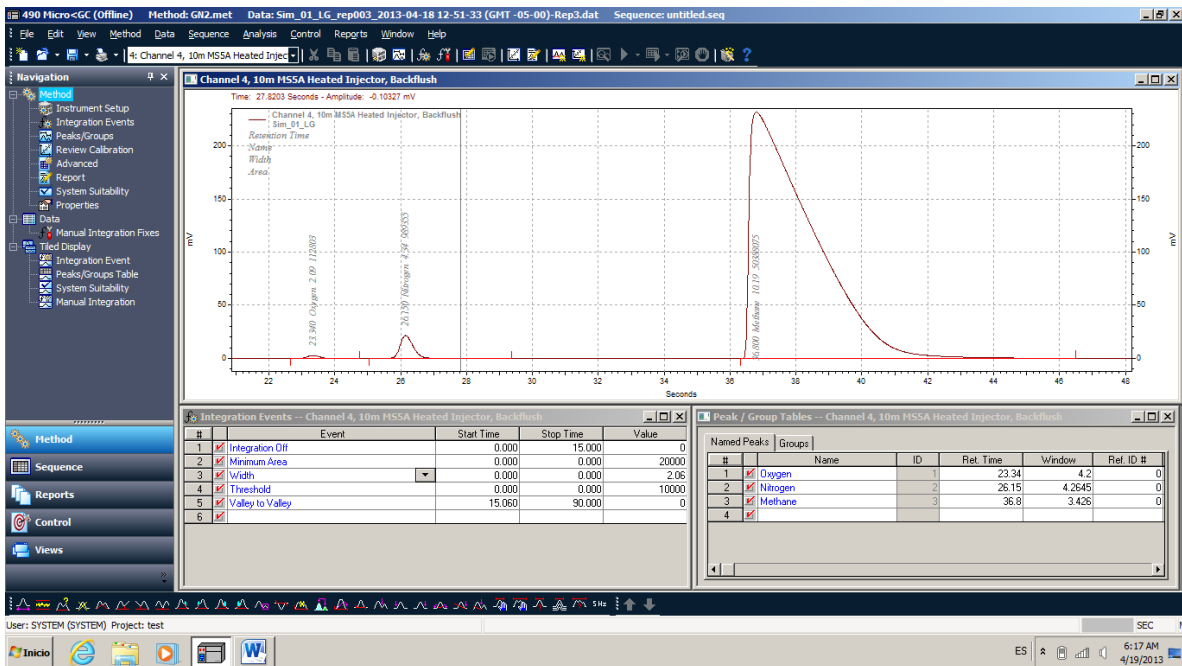
### Canal 2. Integración de C<sub>3</sub>, i\_C<sub>4</sub>, n\_C<sub>4</sub>, i\_C<sub>5</sub> y n\_C<sub>5</sub>



### Canal 3. Integración de n\_C6, n\_C7, n\_C8, n\_C9 y n\_C10



### Canal 4. Integración de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>



## ANEXO C. Certificados de los 3 MRGs adquiridos para el Laboratorio Móvil

- Material de Referencia Gaseoso N° 1. MRG-1 (80.8% de C<sub>1</sub>)

**DCG Partnership 1, LTD.**  
 4170A S Main  
 Pearland, TX 77581  
 Voice: (281)-648-1894 Fax: (281)-648-1895  
 EMAIL: [customerservice@dcpartnership.com](mailto:customerservice@dcpartnership.com)

Certificate of Concentration  
**NATURAL GAS STANDARD #1**

**Customer:** CDT DE GAS COLUMBIA

**Date:** July 26, 2012

**Cylinder Serial #:** 0002931CP

**Sales Order #:** 26771

**Dew Point:** 32 °F

**Top Pressure:** 200 psig

**Concentration:** Mole Percent

**Cylinder size:** LP5

**Cylinder Valve:** 510 Brass

**≤ 1% Gravimetric Uncertainty NIST Traceable by Weight**

COMPONENT	FINAL CONCENTRATIONS*
Nitrogen	2.0299 % ± 0.011251
Carbon Dioxide	2.0604 % ± 0.007161
Argon	0.0100 % ± 0.000131
Methane	80.8037 % ± 0.019649
Ethane	9.3799 % ± 0.010466
Propane	3.2685 % ± 0.007147
Isobutane	0.9876 % ± 0.005424
N-Butane	0.9972 % ± 0.005428
Isopentane	0.2910 % ± 0.000437
N-Pentane	0.1259 % ± 0.000437
N-Hexane	0.0319 % ± 0.000058
N-Heptane	0.0103 % ± 0.000052
N-Octane	0.0010 % ± 0.000046
N-Nonane	0.0015 % ± 0.000032
N-Decane	0.0012 % ± 0.000047

\* All concentrations are reported in mole percent. All uncertainties expressed are reported in mole percent and are the 3 sigma or 99.5% confidence interval.

Primary Reference Standard, ≤ 1% or less gravimetric uncertainty per component at the 99.5% confidence interval. NIST Traceable by weight with the gravimetric values verified by one or more analytical techniques - NIST Certificate #'s: 822/272801-06, 822/278785-10. Where applicable, this Reference Standard meets or exceeds the following guidelines: ISO 6142, ISO 6143, GPA 2198, API 14.1.6.2 and API 14.1.6.3.

  
 Daniel J. Gardea  
 Quality Control Coordinator

7-26-12  
 Date

  
 Jeffrey J. Werner  
 Quality Management

Date

- Material de Referencia Gaseoso N° 2. MRG-2 (91.4% de C<sub>1</sub>)

**DCG Partnership 1, LTD.**  
 4170A S Main  
 Pearland, TX 77581  
 Voice: (281)-648-1894 Fax: (281)-648-1895  
 EMAIL: [customerservice@dcpartnership.com](mailto:customerservice@dcpartnership.com)

Certificate of Concentration  
**NATURAL GAS STANDARD #2**

**Customer:** CDT DE GAS COLUMBIA  
**Date:** July 26, 2012  
**Cylinder Serial #:** 0002872CP  
**Sales Order #:** 26771  
**Dew Point:** 32 °F

**Top Pressure:** 200 psig  
**Concentration:** Mole Percent  
**Cylinder size:** LP5  
**Cylinder Valve:** 510 Brass

**≤ 1% Gravimetric Uncertainty NIST Traceable by Weight**

COMPONENT	FINAL CONCENTRATIONS*
Nitrogen	1.0381 % ± 0.001209
Carbon Dioxide	1.0981 % ± 0.007696
Argon	0.0498 % ± 0.000141
Methane	91.4053 % ± 0.021116
Ethane	4.8754 % ± 0.011247
Propane	1.1875 % ± 0.007687
Isobutane	0.1463 % ± 0.000585
N-Butane	0.1469 % ± 0.000584
Isopentane	0.0309 % ± 0.000078
N-Pentane	0.0130 % ± 0.000078
N-Hexane	0.0024 % ± 0.000065
N-Heptane	0.0018 % ± 0.000057
N-Octane	0.0024 % ± 0.000046
N-Nonane	0.0006 % ± 0.000043
N-Decane	0.0015 % ± 0.000039

\* All concentrations are reported in mole percent. All uncertainties expressed are reported in mole percent and are the 3 sigma or 99.5% confidence interval.

Primary Reference Standard, ≤ 1% or less gravimetric uncertainty per component at the 99.5% confidence interval. NIST Traceable by weight with the gravimetric values verified by one or more analytical techniques - NIST Certificate #'s: 822/272801-06, 822/278785-10. Where applicable, this Reference Standard meets or exceeds the following guidelines: ISO 6142, ISO 6143, GPA 2198, API 14.1.6.2 and API 14.1.6.3.

  
 Daniel J. Gardea  
 Quality Control Coordinator  
 Date: 7-26-12

  
 Jeffrey J. Werner  
 Quality Management  
 Date: 7/26/2012

- Material de Referencia Gaseoso N° 3. MRG-3 (98% de C<sub>1</sub>)

**DCG Partnership 1, LTD.**  
 4170A S Main  
 Pearland, TX 77581  
 Voice: (281)-648-1894 Fax: (281)-648-1895  
 EMAIL: [customerservice@dcpartnership.com](mailto:customerservice@dcpartnership.com)

Certificate of Concentration  
**NATURAL GAS STANDARD #3**

**Customer:** CDT DE GAS COLUMBIA  
**Date:** July 26, 2012  
**Cylinder Serial #:** 0002961CP  
**Sales Order #:** 26771  
**Dew Point:** 32 °F

**Top Pressure:** 200 psig  
**Concentration:** Mole Percent  
**Cylinder size:** LP5  
**Cylinder Valve:** 510 Brass

**≤ 1% Gravimetric Uncertainty NIST Traceable by Weight**

COMPONENT	FINAL CONCENTRATIONS*
Nitrogen	1.5167 % ± 0.011322
Carbon Dioxide	0.0297 % ± 0.000120
Argon	0.1017 % ± 0.000794
Methane	98.0568 % ± 0.019770
Ethane	0.2024 % ± 0.001053
Propane	0.0391 % ± 0.000120
Isobutane	0.0132 % ± 0.000091
N-Butane	0.0051 % ± 0.000092
Isopentane	0.0061 % ± 0.000074
N-Pentane	0.0041 % ± 0.000074
N-Hexane	0.0131 % ± 0.000059
N-Heptane	0.0051 % ± 0.000052
N-Octane	0.0041 % ± 0.000047
N-Nonane	0.0020 % ± 0.000040
N-Decane	0.0008 % ± 0.000036

\* All concentrations are reported in mole percent. All uncertainties expressed are reported in mole percent and are the 3 sigma or 99.5% confidence interval.

Primary Reference Standard, ≤ 1% or less gravimetric uncertainty per component at the 99.5% confidence interval. NIST Traceable by weight with the gravimetric values verified by one or more analytical techniques - NIST Certificate #'s: 822/272801-06, 822/278785-10. Where applicable, this Reference Standard meets or exceeds the following guidelines: ISO 6142, ISO 6143, GPA 2198, API 14.1.6.2 and API 14.1.6.3.

 7-26-12  
 Daniel J. Gardea Date  
 Quality Control Coordinator

 7/26/2012  
 Jeffrey J. Werner Date  
 Quality Management Representative

## **ANEXO D. Diseños Experimentales para evaluar la desviación inicial y establecer una calibración preliminar del Cromatógrafo *Agilent 490 Micro GC***

### **1. IDENTIFICACIÓN Y EXPOSICIÓN DEL PROBLEMA**

Se realizará una evaluación de la desviación de la respuesta del equipo (área de cada pico cromatográfico), implementando tres materiales de referencia gaseosos MRGs y se comparan dichas desviaciones con las entregadas en los certificados del fabricante.

### **2. ELECCIÓN DE LOS FACTORES, LOS NIVELES Y LOS RANGOS**

#### **2.1 FACTORES:**

##### *Factores potenciales del diseño*

- *Factores del diseño:* Presión de suministro del MRG. En general, hay que mantener constantes las condiciones de suministro del MRG.
- *Factores constantes:* Para los cuatro canales del cromatógrafo en la sección del INYECTOR, la sección del DETECTOR, la sección de la COLUMNA Y NEUMÁTICA y la sección de las CONFIGURACIONES DE LA SEÑAL hay que mantener constantes los parámetros del método analítico en cada corrida.

##### *Factores perturbadores*

- *Factores controlables:* Condiciones ambientales (Presión, Temperatura)

#### **2.2 NIVELES (ANEXO C)**

- Primer nivel: Material de Referencia Gaseoso N°1
- Segundo nivel: Material de Referencia Gaseoso N°2
- Tercer nivel: Material de Referencia Gaseoso N°3

### **3. SELECCIÓN DE LA VARIABLE DE RESPUESTA**

Se tratarán las áreas de cada uno de los componentes presentes en los MRGs mediante un análisis estadístico que determine la repetibilidad y reproducibilidad de los resultados proporcionados por el cromatógrafo 490 Micro GC.

### **4. ELECCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL**

Se realizará un experimento aleatorizado, considerando muestras con distribución normal. El procedimiento adecuado de análisis de los gases de referencia que

garantice resultados altamente confiables y que presente unas propiedades estadísticas menores o comparables con las especificadas por el fabricante, depende básicamente de una óptima rutina al momento del suministro e inyección del MRG. Además, gracias a la tecnología del cromatógrafo, se entregan resultados en muy poco tiempo y con errores minimizados.

**EXPERIMENTO:** Primero debe verificarse lo siguiente:

i. Se abren y se verifica la presión en los reguladores: gas de arrastre (He) a 80 psi y suministro del MRG a una presión no mayor a 15 psi. Además, hay que tener en cuenta la temperatura ambiente y el personal que procede.

ii. Se carga el método correspondiente al análisis de GN estipulado por el fabricante en el software y se espera que los parámetros internos del equipo alcancen su punto de ajuste o “set point”.

iii. Programar una secuencia pertinente para las corridas establecidas a continuación.

El procedimiento experimental enfocado a su evaluación estadística es:

- **Repetibilidad**

a) Se realizan 7 inyecciones (observaciones) de cada MRG, teniendo en cuenta la inyección de 2 blancos entre el cambio de un MRG y otro.

b) Se descartan las 4 primeras mediciones para eliminar cualquier inestabilidad inicial del cromatógrafo y cualquier contaminación de las líneas de inyección y de las columnas que pueden afectar la respuesta del equipo. Se tomarán las 3 últimas mediciones para realizar el análisis estadístico. En la siguiente tabla se presenta un ejemplo de la toma de datos para el nitrógeno, donde las casillas resaltadas, representan los datos seleccionados para el análisis estadístico.

COMPONENTE	MRG N°1 (80%C1)							Análisis Estadístico		
	Observaciones, Áreas							Prom.	Desv. Estándar	%RSD
	1	2	3	4	5	6	7			
Nitrógeno N <sub>2</sub>										

c) Se calcula la respuesta promedio y el %RSD de cada componente presente en cada uno de los MRG, para compararlos con la %RSD entregado por el fabricante. Si las desviaciones del equipo para cada MRGC son mayores que

las entregadas por el fabricante, se evalúan las posibles razones y se repite el experimento.

- **Reproducibilidad**

- Para evaluar la reproducibilidad se realizan 5 inyecciones (observaciones) de un solo MRGC cuatro veces (4 niveles). Esto se realizará a diferentes horas del día (2 en la mañana y 2 en la tarde).
- Se descartan las dos primeras observaciones y se toman las tres últimas para realizar el análisis estadístico.
- Se calcula la respuesta promedio y el %RSD de cada componente presente en cada uno de los MRG con los datos obtenidos en los diferentes niveles. La siguiente tabla muestra la forma en que se tomarán los datos para el análisis estadístico de la reproducibilidad.

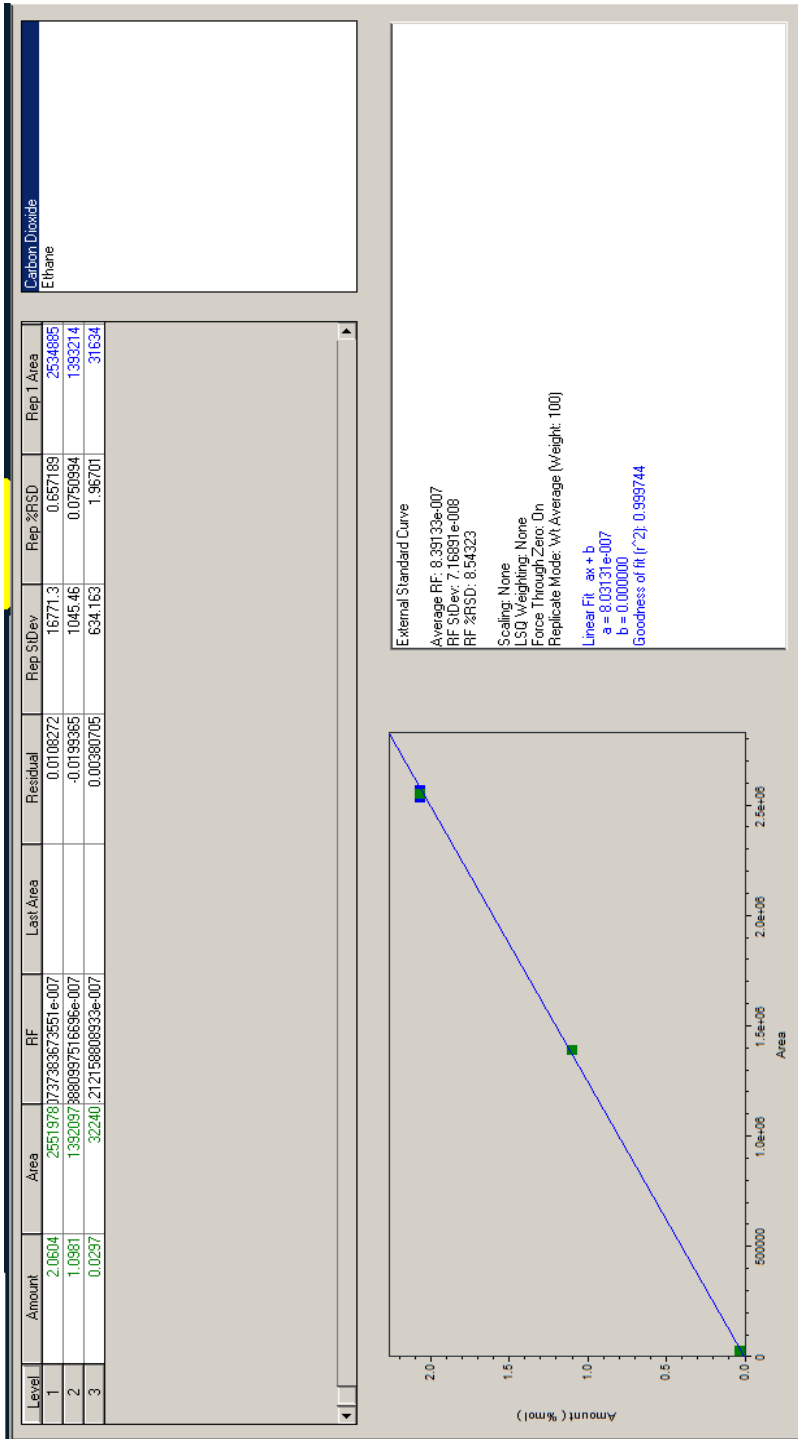
Componente	Nivel	MRGN°1(80%C1)							
		Observaciones							
		1	2	3	4	5	6	7	
Nitrógeno	1								Prom1
	2								Prom2
	3								Prom3
	4								Prom4
									PromT.
									Desv.E.Prom
									%RSD Proms.

## 5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS Y VALIDACIÓN.

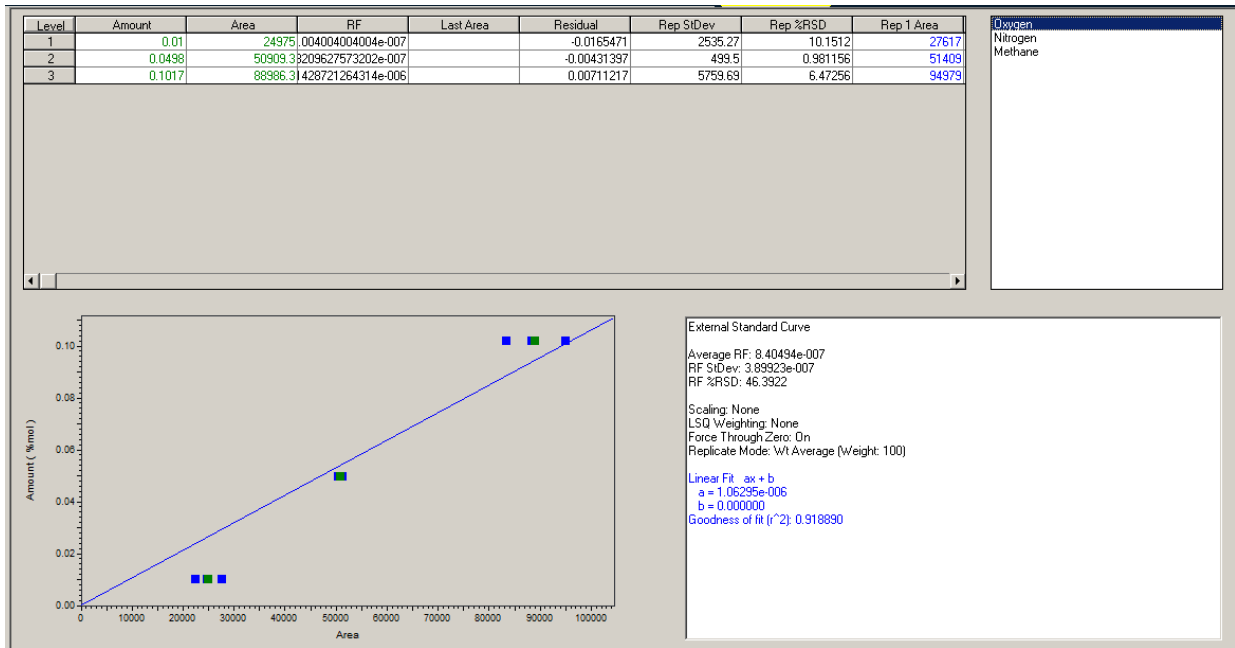
Con base en el procedimiento explicado en el numeral anterior se recopilarán los datos necesarios para realizar una comparación entre estos y los datos suministrados por el fabricante. Si la desviación de los resultados es menor que la reportada por el fabricante, se concluye que la respuesta del equipo se encuentra metrológicamente estable. Si lo anterior ocurre, se procederá con la generación de las curvas de calibración para cada componente, de lo contrario, el procedimiento mencionado en el punto anterior deberá repetirse hasta ajustar los resultados, en términos de %RSD, en un nivel óptimo de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

## ANEXO E. Curvas de Calibración del Método de Análisis para Gas Natural

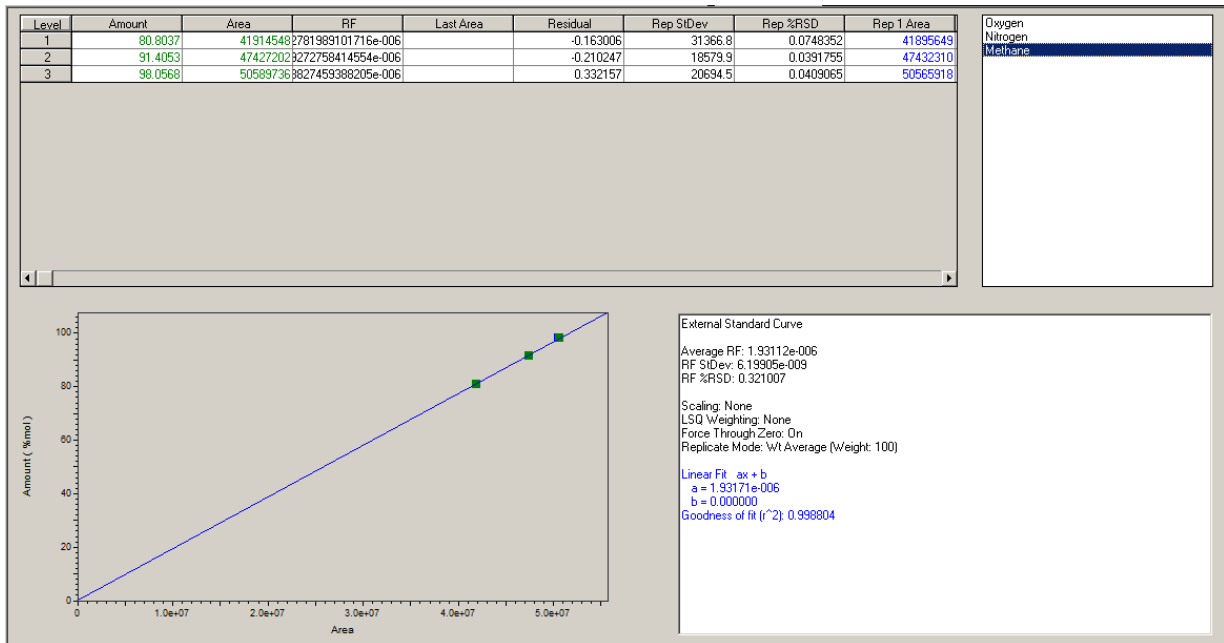
- CO<sub>2</sub> (Canal 1) Todas las rectas fueron obligadas a pasar por el origen y sólo se presentan 3 de las 15 curvas de calibración.



- O<sub>2</sub> (Canal 4)



- C<sub>1</sub> (Canal 4)



## ANEXO F. Diseño de Experimentos para la Evaluación del Desempeño Metrológico del micro cromatógrafo de gases *Agilent 490 Micro GC*

Después de obtener los resultados del Análisis R&R de la desviación inicial del equipo y haber realizado la posterior calibración, se desarrollará una evaluación que permitirá evaluar el desempeño metrológico del equipo. Esta evaluación puede generar una posterior validación del equipo, lo que permitiría contar con un equipo de medición certificado para medición de composición de gas natural en campo y brindar la trazabilidad que requieren los analizadores instalados en los puntos de transferencia de custodia del país.

### Cálculo del Estadístico de Desempeño

Para evaluar la medición y calibración del equipo se analizará la composición de un MRG que pertenece al CDT de GAS y que posee vigente el certificado de composición (Anexo G). Con base en esto se compararon los valores de las composiciones especificadas en dicho certificado junto con las composiciones que determinará el cromatógrafo *490 Micro GC* por medio de un criterio de aceptación conocido como *Estadístico de Desempeño*. Para que las composiciones que resultan del análisis cromatográfico de cada uno de los componentes sean comparables con las especificadas en el certificado de composición, el estadístico debe ser menor que uno. Este parámetro es obtenido a partir de la siguiente ecuación y debe ser calculado para todos los componentes presentes en el MRG:

$$E_{n_i} = \left[ \frac{|Y_{certificado} - Y_{cromatógrafo}|}{\sqrt{U_{Y_{certificado}}^2 + U_{Y_{cromatógrafo}}^2}} \right]_i \text{ Donde,}$$

$Y_{certificado}$  Es la composición especificada en el certificado del componente i.

$Y_{cromatógrafo}$  Es la composición obtenida en el cromatógrafo del componente i.

$U_{Y_{certificado}}$  Es la incertidumbre expandida especificada en el certificado del componente i.

$U_{Y_{cromatógrafo}}$  Es la incertidumbre expandida obtenida en el cromatógrafo del componente i.

El experimento consistirá en determinar la composición en dos MRGs. A cada uno de estos se le realizarán 7 repeticiones, por ejemplo para el Nitrógeno:

Componente	Observaciones, <b>Composición</b>							<b>PROMEDIO</b>
	1	2	3	4	5	6	7	
Nitrógeno								

Se calculará el promedio las últimas 3 observaciones de cada componente y luego se realizará la comparación mencionada.

### **Cálculo del Desempeño. ISO 10723**

La evaluación de los resultados descrita en la norma ISO 10723 es presentada a continuación.

1. Determinación de la repetibilidad. La repetibilidad es calculada por medio del test de Grubb. El estadístico de dicho test es calculado por medio de la siguiente ecuación. Donde  $x$  es el valor de mayor desviación de la media y  $\bar{x}$  es la media. El valor del estadístico se compara con el valor de la tabla de Grubb; si el valor calculado es mayor que el valor crítico al 1% de nivel de significancia, el extremo se considera un valor atípico.

$$r = \frac{|(x - \bar{x})|}{s}$$

2. Determinación de la reproducibilidad. La reproducibilidad se calcula por medio del test de Cochran, cuyo estadístico se calcula por medio de la siguiente ecuación.

$$\text{Reproducibilidad} = \frac{\text{mayor varianza}}{\text{suma de varianzas}}$$

El resultado del estadístico es comprado con los valores de la tabla de Cochran a un nivel de significancia del 1%. Si el estadístico excede el valor crítico del nivel, el conjunto de datos es un valor atípico.

Determinación de la Linealidad. La linealidad se evalúa por la aplicación de un test F, el cual evalúa si la línea es significativa.

**ANEXO G. Certificado de Composición del MRG (83%C<sub>1</sub>) de La Corporación  
CDT de GAS**

**DCG Partnership 1, LTD.**  
4170A S Main  
Pearland, TX 77581  
Voice:(281)-648-1894 Fax:(281)-648-1895  
EMAIL: [customerservice@dcgpartnership.com](mailto:customerservice@dcgpartnership.com)

**Certificate of Concentration**

**Customer:** CDT DE GAS COLOMBIA  
**Date:** July 28, 2011  
**Serial #:** 200-1369  
**Sales Order #:** 24846

**Expiration Date:** July 10, 2013  
**Top Pressure:** 1185 psig  
**Concentration:** Mole Percent

± 1% Gravimetric Uncertainty NIST Traceable by Weight

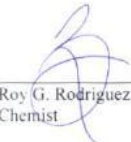
COMPONENT	FINAL CONCENTRATIONS*
Nitrogen	7.004±0.000856
Carbon Dioxide	4.006±0.000545
Methane UHP	83.041±0.149382
Ethane UHP	1.197±0.000801
Propane	3.309±0.000542
Isobutane	0.601±0.000414
N-Butane	0.602±0.000412
Isopentane	0.100±0.000332
N-Pentane	0.100±0.000331
Hexanes	0.022±0.000139
Heptanes	0.012±0.000076
Octanes	0.004±0.000025
Nonanes	0.001±0.000006
Decanes	0.001±0.000006

\* All concentrations are reported in mole percent. All uncertainties expressed are reported in mole percent and are the 3 sigma or 99.5% confidence interval.

Pressure 1185 psig  
Analysis Date: 07/12/2011

CGA 350  
Expiration Date: July 10, 2013

PREPARATION METHOD: GRAVIMETRIC ON BALANCES CALIBRATED TO N.I.S.T WEIGHTS.  
N.I.S.T TEST NUMBER 822/254480

  
 Roy G. Rodriguez      28 July 2011  
 Chemist                      Date

## ANEXO H. Interfaz del programa ASPEN HYSYS para cálculo del PRH

Para estimar el PRH es necesario seleccionar una corriente y estipular la composición del gas a analizar (Ver Figura H1).

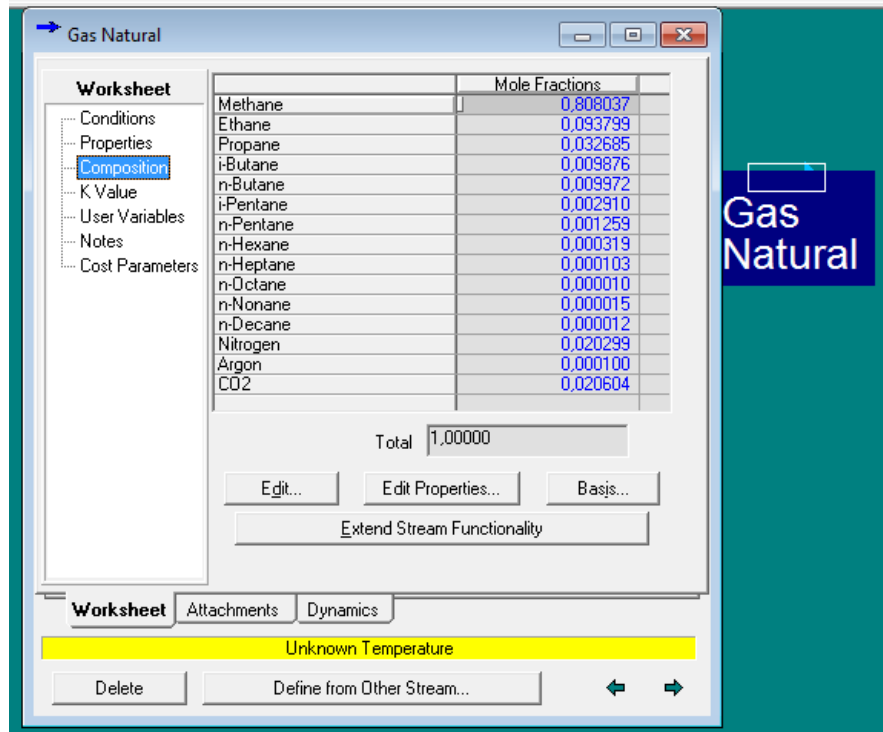


Figura H1. Composición del MRG1 (80% C<sub>1</sub>) en una corriente. Composición especificada en el certificado.

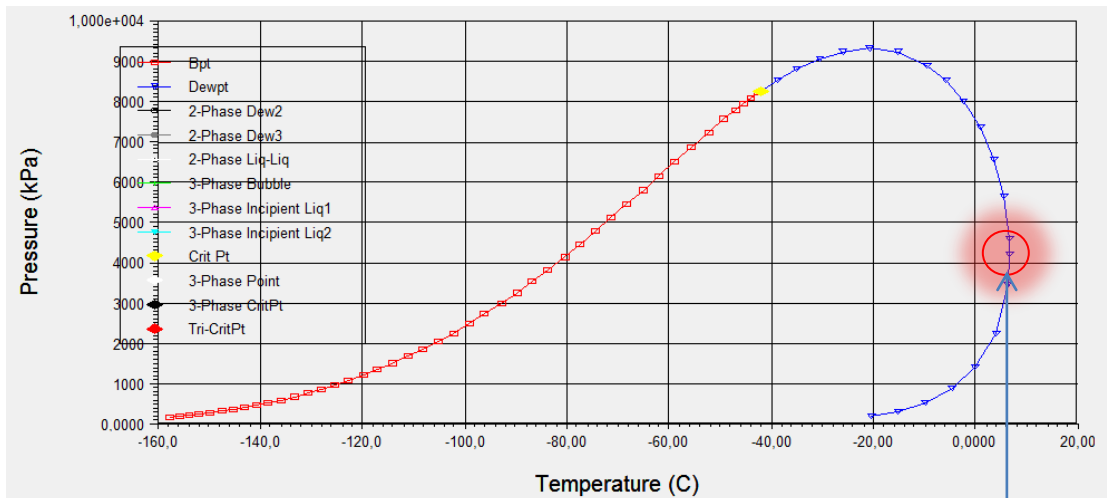


Figura H2. Envoltura del MRG1 esquematizada por el software. PRH=6.83 °C con la EDE-RKS.

## ANEXO I. Análisis de Incertidumbre

El desarrollo de la plantilla de incertidumbre se está desarrollando con base en la norma ISO 6974-2 [30] y a continuación se presentan las fuentes de incertidumbre consideradas para la determinación de la composición de GN hasta C<sub>10</sub>, es decir para Análisis Extendido de GN.

### Fuentes de Incertidumbre:

#### **Modelo de medición**

Para el cálculo de la composición del GN, primero se realiza un análisis cromatográfico de los MRGs, con el fin de determinar el área asociada de cada uno de los componentes presentes. Con los datos obtenidos se procede a realizar el cálculo de los factores de respuesta para realizar las curvas de calibración de cada uno de los componentes y la estimación de incertidumbre asociada a la medición. En la siguiente ecuación se describe el modelo matemático a seguir.

$$y = b_0 + b_1c$$

Donde la incertidumbre para la composición no normalizada está dada por la siguiente ecuación estipulada en la norma ISO 6974-2 [30]:

$$u(c) = \frac{S}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2}}$$

Donde S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (b_0 + b_1c_j)]^2}{n - 2}}$$

*p*: número de MRG

*n*: número de repeticiones totales

*c*: concentración no norm de la muestra

$\bar{c}$ : promedio de los MRG

#### **Calibración del cromatógrafo**

Es la combinación de las incertidumbres asociadas al MRG, repetibilidad y reproducibilidad. La siguiente ecuación presenta el modelo matemático de la incertidumbre referente a la calibración.

$$U_c = \sqrt{(U_r)^2 + (U_{rep})^2 + (U_{repro})^2}$$

Donde,

- $U_r = \frac{U_{certif.}}{3} C_r$  Incertidumbre de los componentes en el MRG
- $U_{rep} = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{L=1}^3 n_L}}$  Incertidumbre de cada componente por repetibilidad del área del MRG
- $U_{repro} = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{L=1}^3 n_L}}$  Incertidumbre de cada componente por reproducibilidad del área del MRG

### ***Análisis de composición de una Muestra***

Es la combinación de las incertidumbres asociadas a la calibración del equipo, repetibilidad y reproducibilidad.

$$U_M = \sqrt{(U_c)^2 + (U_{rep})^2 + (U_{repro})^2}$$

La incertidumbre combinada relacionada a la composición es una incertidumbre estándar al igual que las incertidumbres asociadas a ella; por lo tanto, todas poseen un factor de cobertura igual a uno con una probabilidad de 68%.

Actualmente, la plantilla para el cálculo de la incertidumbre está en desarrollo, por lo que los datos de incertidumbre mencionados en el trabajo están subestimados debido a que no se han tenido en cuenta todas las fuentes de incertidumbre.